

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 FÉVRIER 1914.

PRÉSIDENCE DE M. P. APPELL.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. P. DUHEM, Membre non résident, qui assiste à la séance.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Sur l'homogénéité des équations et sur la simplification des problèmes quand certaines quantités deviennent petites.*  
Note de M. E. GUYOU.

La simplification des équations des problèmes, quand certaines quantités deviennent très petites, a toujours été considérée jusqu'ici comme trop simple pour qu'il soit utile de préciser les règles à suivre pour éviter tout risque d'inexactitude. On se contente en général de prendre la quantité petite, au moindre degré où elle apparaît dans l'équation, comme infiniment petit principal, et l'on néglige les termes qui la contiennent à un degré supérieur.

C'est ainsi qu'on procède notamment pour l'étude du mouvement du solide de révolution pesant, lorsque la rotation  $r$  autour de l'axe de figure est très rapide; on prend pour infiniment petit principal l'inverse du carré de cette rotation; on montre ensuite que la différence des cosinus des distances zénithales est de l'ordre de cette quantité et l'on néglige ensuite les termes où la rotation  $r$  entre à un degré supérieur au second.

Ce raisonnement est un peu sommaire. Il est clair en effet qu'une quantité concrète, considérée isolément, ne peut être ni grande ni petite; elle ne peut l'être que par rapport à une quantité de même espèce; il serait de même

incorrect de comparer une différence de cosinus qui est un nombre abstrait à une quantité concrète.

Il est à peine utile d'ajouter que, malgré l'insuffisance des arguments, les opérations exposées dans les Ouvrages classiques sont tout à fait correctes; les termes négligés sont bien réellement négligeables. Mais, dans certains problèmes, les mêmes arguments conduiraient à considérer comme termes du second ordre et, par suite, à négliger des termes plus grands que les termes conservés comme étant du premier ordre. C'est ce qui arrive notamment pour le problème considéré, lorsqu'au lieu de supposer, comme dans les Ouvrages classiques, que la vitesse angulaire initiale de l'axe est nulle, on suppose qu'elle est petite. Ce problème étant laissé de côté habituellement, on se demande si ce n'est pas cette difficulté inattendue qui l'a fait écarter; il est en effet plus général et, par suite, plus intéressant que le cas précédent; d'un autre côté, le simple bon sens indique qu'il est susceptible d'une solution analogue.

Toutes les difficultés sont levées quand la question est envisagée de la manière suivante : Les équations de la Mécanique sont toujours homogènes relativement aux trois unités fondamentales (masse, longueur, durée) de manière qu'une donnée concrète quelconque n'y peut intervenir que par son rapport à des quantités concrètes de même espèce. Les comparaisons de grandeurs ne doivent être appliquées qu'aux nombres abstraits qui expriment ces rapports, et non aux nombres qui expriment les quantités concrètes, car ces derniers varient avec les unités, et les propriétés qu'il s'agit d'établir en sont indépendantes.

Si, dans le problème classique cité plus haut, les résultats sont exacts malgré l'incorrection des raisonnements, c'est parce que, dans tout le cours du sujet, la quantité  $r^2$  n'intervient que par son rapport à la quantité

$$\frac{Mgl}{A},$$

qui est, comme elle-même, de l'espèce ( $M^0, L^0, T^{-2}$ ). De sorte que c'est en réalité ce rapport que l'on suppose très petit; de même, c'est à lui que l'on compare ensuite la différence des cosinus.

Dans le problème généralisé, il n'en est plus ainsi; la rotation  $r$  apparaît associée à deux quantités données distinctes, l'une est comme dans le cas précédent la quantité

$$\sqrt{\frac{Mgl}{A}} = K;$$



l'autre est la vitesse angulaire initiale  $\nu_0$  de l'axe du corps. On se trouve ainsi en présence de deux rapports :

$$\frac{K}{r} \quad \text{et} \quad \frac{\nu_0}{r};$$

le premier ne figure dans l'équation qu'au second degré; mais on n'a aucun droit ici, *sans restreindre la généralité du problème*, de supposer la quantité  $\frac{K^2}{r^2}$  plus petite que  $\frac{\nu_0}{r}$ . (On verra même bientôt que, dans des cas moyens très plausibles, c'est la quantité du premier degré qui est la plus petite.) On est donc contraint, si l'on veut laisser au problème toute sa généralité, de considérer ces deux nombres au même titre comme infiniment petits du premier ordre, leurs carrés et leurs doubles produits étant du second ordre. Envisagée de cette manière, la solution du cas général est aussi simple que celle du cas particulier des traités classiques.

Pour conserver en évidence l'homogénéité de l'équation, on prendra pour constantes les quantités  $K$ ,  $R$  et  $\nu_0$  définies par les relations ci-après :

$$K^2 = \frac{Mgl}{A}, \quad R = \frac{Cr}{A}, \quad \nu_0^2 = \psi_0'^2 \sin^2 \theta_0 + \theta_0'^2;$$

on prendra en outre pour variable la quantité  $\varepsilon$  donnée par l'égalité

$$\varepsilon = \cos \theta - \cos \theta_0.$$

L'équation du problème devient alors

$$(1) \quad \frac{1}{R^2} \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)^2 = f(\varepsilon) = 2 \frac{K^2}{R^2} \varepsilon^2 - \left( 1 + \frac{\nu_0^2}{R^2} - 4 \frac{K^2}{R^2} \cos \theta_0 \right) \varepsilon^2 \\ - 2 \left[ \sin^2 \theta_0 \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\nu_0^2}{R} \right) + \cos \theta_0 \frac{\nu_0^2}{R^2} \right] \varepsilon + \sin^2 \theta_0 \frac{\theta_0'^2}{R^2}.$$

Dans cette expression, la constante  $\nu_0$  fait double emploi avec une des composantes  $\psi_0'$  et  $\theta_0'$ ; elle est conservée pour abrégé les écritures.

On sait que l'équation  $f(\varepsilon) = 0$  admet trois racines dont deux,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ , sont comprises entre  $-1 - \cos \theta_0$  et  $+1 - \cos \theta_0$ , et la troisième entre cette dernière limite et  $+\infty$ ; on sait enfin que la variable  $\varepsilon$  reste comprise entre  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .

Lorsque,  $\nu_0$  et  $K^2$  restant les mêmes,  $R$  croît indéfiniment, la fonction  $f(\varepsilon)$  tend vers  $\varepsilon^2$ ; par suite les racines  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  tendent vers zéro. On voit, en outre, que les racines du trinôme du second degré, formé par les trois derniers termes, seront de l'ordre de  $\frac{K^2}{R^2}$  et de  $\frac{\nu_0}{R}$ , c'est-à-dire du premier

ordre, ainsi que les valeurs de  $\varepsilon$  comprises entre elles. Les différences entre les racines  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  et les deux racines du trinôme seront du second ordre. La fonction  $f(\varepsilon)$  comprendra donc des termes du 2<sup>e</sup>, du 3<sup>e</sup> et du 4<sup>e</sup> ordre, et l'on pourra ne conserver que ceux du second ordre. Il viendra ainsi

$$(2) \quad \frac{1}{R^2} \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right)^2 = -\varepsilon^2 - \varepsilon \sin^2 \theta_0 \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi'_0}{R} \right) + \sin^2 \theta_0 \frac{\theta_0'^2}{R^2}.$$

Si l'on pose

$$\theta = \theta_0 + \eta,$$

on aura, en négligeant les termes du second ordre,

$$\varepsilon = \cos \theta - \cos \theta_0 = -\eta \sin \theta_0,$$

et, par suite, en substituant dans l'équation (2),

$$\frac{\sin^2 \theta_0}{R^2} \left( \frac{d\eta}{dt} \right)^2 = -\eta^2 \sin^2 \theta_0 + 2\eta \sin^3 \theta_0 \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi'_0}{R} \right) + \sin^2 \theta_0 \frac{\theta_0'^2}{R^2},$$

$$\frac{1}{R^2} \left( \frac{d\eta}{dt} \right)^2 = -\eta^2 + 2 \sin \theta_0 \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi'_0}{R} \right) \eta + \frac{\theta_0'^2}{R^2}.$$

Si l'on pose

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\nu'_0}{R} \cos V'_0 = \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi'_0}{R} \right) \sin \theta_0, \\ \frac{\nu'_0}{R} \sin V'_0 = \frac{\theta_0'^2}{R^2}; \end{cases}$$

l'équation du mouvement devient

$$\frac{1}{R^2} \left( \frac{d\eta}{dt} \right)^2 = -\eta^2 + \frac{\nu'_0}{R} \cos V'_0 \eta + \frac{\nu_0'^2}{R^2} \sin^2 V'_0,$$

d'où l'on tire en intégrant

$$(4) \quad \theta = \theta_0 + \frac{\nu'_0}{R} \cos V'_0 - \frac{\nu_0'}{R} \cos(Rt + V'_0).$$

On déduit ensuite aisément de l'équation des aires

$$\psi' = \psi'_0 + \frac{\nu_0'}{\sin \theta_0} \cos V'_0 - \frac{\nu_0'}{\sin \theta_0} \cos(Rt + V'_0),$$

d'où, en tenant compte de la première des équations (3),

$$\psi' = \frac{K^2}{R} - \frac{\nu_0'}{\sin \theta_0} \cos(Rt + V'_0),$$



d'où enfin

$$(5) \quad \psi = \psi_0 + \frac{\nu'_0}{R \sin \theta_0} \sin V'_0 + \frac{K^2}{R} t - \frac{\nu'_0}{R \sin \theta_0} \sin (Rt + V'_0).$$

*Interprétation géométrique des résultats (4) et (5).* — Aux termes du second ordre près relativement à  $\frac{\nu'_0}{R}$ , le mouvement défini par (4) et (5) est celui d'un point M qui décrit un petit cercle de la sphère avec une vitesse angulaire constante R; le centre O de ce cercle étant entraîné lui-même avec une vitesse de précession azimutale égale à  $\frac{K^2}{R}$ . Les deux mouvements s'effectuent dans le même sens autour du zénith Z, et du centre du cercle. Le rayon du cercle est égal à  $\frac{\nu'_0}{R}$ , l'angle  $V' = Rt + \psi'_0$  est celui que forme le rayon sphérique OM à l'instant  $t$  avec la direction zénithale OZ du cercle vertical. Enfin les coordonnées du centre O sont :

$$\text{Distance zénithale} \dots \dots \dots \theta_x = \theta_0 + \frac{\nu'_0}{R} \cos V'_0$$

$$\text{Azimut} \dots \dots \dots \psi = \psi_0 + \frac{\nu'_0}{R} \sin V'_0$$

Ce mouvement est analogue au mouvement cycloïdal, et la trajectoire affecte des formes analogues à la cycloïde accourcie, à la cycloïde, ou à la cycloïde allongée suivant que la vitesse aux points les plus élevés est négative, nulle ou positive, c'est-à-dire suivant que, en valeur absolue, on a

$$\sin \theta_0 \frac{K^2}{R} <, = \text{ ou } > \nu'_0.$$

ou, encore, suivant que la différence des carrés :

$$\sin^2 \theta_0 \frac{K^4}{R^4} - \frac{\nu'^2_0}{R^2} \quad \text{ou} \quad \sin^2 \theta_0 \frac{K^4}{R^2} - \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi'_0}{R} \right)^2 \sin^2 \theta_0 - \frac{\theta'^2_0}{R^2},$$

est négative, nulle ou positive.

*Exemple.* — Pour éclairer ce qui précède, voici un exemple dont les données sont très plausibles ( $\rho$  est le rayon de gyration du solide autour d'une perpendiculaire à son axe). Les unités sont du système C. G. S.

$$\theta_0 = 45^\circ, \quad V_0 = 60^\circ, \quad k^2 = \frac{981 \times l}{\rho^2}, \quad l = \frac{1}{3}, \quad \rho = 5, \quad R = 2\pi \times 10, \quad \nu'_0 = \frac{2\pi}{50}.$$

On obtient alors

$$\begin{aligned} \frac{K^2}{R^2} &= \frac{332}{10^5} \quad (1), & \frac{v_0}{R} &= \frac{200}{10^5}, & \frac{\psi_0}{R} \sin \theta_0 &= \frac{v_0}{R} \cos 60^\circ = \frac{100}{10^5}, & \frac{\theta'_0}{R} &= \frac{100\sqrt{3}}{10^5}, \\ \frac{v'_0}{R} \cos V_0 &= \left( \frac{K^2}{R^2} - \frac{\psi_0}{R} \right) \sin \theta_0 = \frac{134}{10^5} = 4',61, & \frac{v'_0}{R} \sin V_0 &= \frac{100\sqrt{3}}{10^5}, \\ \frac{v'_0}{R} &= \frac{220}{10^5} = 7',56, & V_0 &= 52^\circ 28', & \frac{v'_0}{R} \sin \theta_0 &= 10',7, & \frac{K^2}{R} &= \frac{981}{750 \times 2\pi} = 11^\circ,95, \\ \theta &= 45^\circ + 4',61 - 7',56 \cos(3600^\circ t + 52^\circ 28'), \\ \psi &= \psi_0 + 8',48 + 11^\circ,95 t - 10',7 \sin(3600^\circ t + 52^\circ 28'). \end{aligned}$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contributions à l'étude du benzhydrol; préparation du benzhydrol ou du tétraphényléthane symétrique (suite). Note (2) de MM. PAUL SABATIER et M. MURAT.*

1. Dans une Communication récente (3), nous avons indiqué que la préparation du benzhydrol, pratiquée par nous en faisant agir soit l'aldéhyde benzoïque, soit le formiate d'éthyle, sur le bromure de phénylmagnésium, nous avait conduits à un rendement minime.

*La cause de cet insuccès* (avantageux dans une certaine mesure, puisque la préparation nous a fourni du tétraphényléthane symétrique au lieu du benzhydrol) *réside dans les conditions spéciales selon lesquelles nous avons poursuivi la réaction.*

En effet, en se plaçant dans des conditions différentes, ainsi que nous l'ont fait connaître par des Communications personnelles M. Grignard lui-même, et MM. les professeurs Meerwein (de Bonn) et Bistrzyski (de Fribourg), et ainsi que nous l'avons vérifié nous-mêmes, le rendement en benzhydrol peut être très élevé et voisin du rendement théorique.

Tout dépend de la manière dont on termine l'opération après hydrolyse du complexe organomagnésien



2. Pour préparer pratiquement le benzhydrol, on peut traiter le magma

(1) On voit que  $\frac{K^2}{R^2}$  est sensiblement plus grand que  $\frac{v_0}{R}$ .

(2) Reçue dans la séance du 16 février 1914.

(3) PAUL SABATIER et M. MURAT, *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 1496.



cristallin par l'eau acidulée d'acide sulfurique en refroidissant convenablement. Après dissolution totale, saturation par le bicarbonate de sodium, et lavage rapide, le liquide étheré est décanté et on lui enlève l'éther par chauffe au bain-marie. Par refroidissement, la liqueur abandonne une cristallisation abondante de benzhydrol à peu près pur, facile à purifier complètement par une nouvelle cristallisation dans la ligroïne ou l'alcool.

3. Au contraire, si, comme nous l'avions fait nous-mêmes, au lieu de laisser cristalliser le benzhydrol dans le liquide débarrassé d'éther, on distille de suite ce liquide, dans l'espoir d'obtenir par fractionnement le benzhydrol, *les résultats obtenus sont tout à fait différents.*

A la suite de produits de tête qui contiennent le reste de l'éther, l'eau, les petites proportions de bromobenzène et, selon le cas, d'aldéhyde benzoïque ou de formiate d'éthyle, la distillation fournit de 280° à 330° une proportion importante de liquides, qui devraient renfermer tout le benzhydrol (qui bout à 298°), et il reste à 330° dans le ballon une certaine dose de liquide visqueux rouge orangé.

La portion principale (280°-330°) cristallise partiellement, mais les cristaux déposés sont constitués non par du benzhydrol (qui fond à 68°), mais par du *tétraphényléthane symétrique*, à peu près insoluble dans l'alcool et fondant à 211°.

D'ailleurs, si l'on reprend par un excès d'alcool l'eau mère de ces cristaux, la solution claire obtenue tout d'abord se trouble et fournit un dépôt abondant de cristaux blancs du même tétraphényléthane : la liqueur alcoolique qui reste fournit, par élimination de l'alcool, un mélange de diphénylméthane et de benzophénone, ne contenant qu'une petite proportion de benzhydrol.

De même, les queues de distillation qui sont demeurées dans le ballon à 330°, reprises par un excès d'alcool, donnent lieu à une séparation nouvelle de cristaux de tétraphényléthane.

C'est à ces conditions que se rapportent les préparations visées dans notre Communication précédente du 22 décembre.

4. On voit donc que la distillation du benzhydrol, effectuée en présence de diverses matières étrangères introduites par les réactions de formation, ne peut avoir lieu sans qu'il subisse une destruction à peu près complète selon le mécanisme que nous avons décrit dans notre Note (p. 1498), c'est-à-dire avec élimination d'eau et production de benzophénone, conjoin-

tement à du diphénylméthane et surtout à du tétraphénylméthane symétrique.

La distillation, effectuée sous pression réduite au voisinage de 45<sup>mm</sup> de mercure, conduit au même dédoublement.

Au contraire, *le benzhydról pur fondu peut être pratiquement distillé à 298°, sous la pression ordinaire sans dédoublement appréciable*, et ce n'est que très lentement que, maintenu à 298° dans un appareil à reflux, il se change en oxyde de benzhydrile<sup>(1)</sup>.

Sa déshydratation *rapide* à peu près complète, dans les conditions qui viennent d'être décrites, est donc la conséquence d'une véritable catalyse produite par les petites quantités de matières étrangères que renferme la dissolution de benzhydrol au sortir du complexe organomagnésien. Cette déshydratation doit sans doute comporter la formation intermédiaire d'oxyde de benzhydrile produit en premier lieu, et qui se détruirait ensuite en benzophénone, et tétraphényléthane, accompagné de diphénylméthane.

Nef a constaté que l'oxyde de benzhydrile  $(C^6H^5)^2CH.O.CH(C^6H^5)^2$  se transforme lentement, au-dessus de 300°, en un mélange de tétraphényléthane, benzophénone et diphénylméthane<sup>(2)</sup>.

Mais tandis qu'à partir de l'oxyde de benzhydrile pur, cette destruction totale demande au moins 8 heures à 300°, le dédoublement total est effectué très vite par catalyse à partir du benzhydrol.

5. Le maintien de petites doses d'acide ou de matières salines dans le mélange doit suffire à provoquer cette catalyse : nous avons pu le vérifier par une expérience directe. 10<sup>g</sup> de benzhydrol pur sont dissous dans 50<sup>cm³</sup> d'éther et l'on ajoute à la dissolution 2<sup>cm³</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après quelque temps de repos, on chasse l'éther au bain-marie : la solution refroidie à ce moment dépose des cristaux de benzhydrol fondant à 68°, mais si on la réchauffe et si on la distille, on voit brunir le liquide et l'on recueille, non plus du benzhydrol, mais du diphénylméthane bien caractérisé, de la benzophénone et du tétraphényléthane insoluble dans l'alcool froid et fondant à 210°; une certaine quantité de matières résineuses demeure dans le ballon.

Ces produits bruns résineux, de structure visiblement très complexe, sont d'autant plus abondants dans le traitement des complexes organo-

(1) LINNEMANN, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 6.

(2) NEF, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCXCVIII, 1897, p. 233.



magnésiens qu'on a plus imparfaitement réalisé la neutralisation de l'acide étendu employé pour l'hydrolyse.

6. On voit donc que le dédoublement rapide du benzhydrol impur pendant sa distillation est provoqué par la présence de petites doses de matières étrangères catalysantes telles que l'acide chlorhydrique.

D'ailleurs, l'orientation de ce dédoublement vers le système benzophénone-tétraphénylthane est sans doute favorisée par l'existence d'une véritable combinaison issue de ces deux substances.

Si l'on mélange molécules égales de benzophénone (qui fond à  $47^{\circ}$ ) et de tétraphénylthane (qui fond à  $211^{\circ}$ ), soit respectivement 1<sup>g</sup>,8 et 3<sup>g</sup>,3, et si l'on chauffe doucement, la benzophénone fondue dissout la totalité du tétraphénylthane : le mélange, ramené à la température ordinaire, constitue un liquide visqueux incolore, qui ne cristallise pas même au-dessous de  $0^{\circ}$ .

Si l'on ajoute une quantité suffisante d'alcool froid, tout se dissout; mais la dissolution, d'abord limpide, ne tarde pas à se troubler et elle dépose progressivement un dépôt très abondant et volumineux de cristaux blancs de tétraphénylthane pur, la solution ne retenant que la benzophénone.

La combinaison des deux corps ne survit que très peu à la dissolution dans l'alcool; mais son existence permet de comprendre comment, dans la distillation, les vapeurs de benzophénone entraînent vers  $300^{\circ}$ - $330^{\circ}$  celles du tétraphénylthane, qui ne pourrait pratiquement bouillir qu'au-dessus de  $400^{\circ}$ .

M. CH. LALLEMAND présente des documents relatifs à la *Réforme du calendrier*, recueillis par M. G. LECOINTE.

M. ED. PRILLIEUX fait hommage à l'Académie, en commun avec M. P. MARCHAL, du Tome premier des *Annales du Service des Épiphyties*, que nos Confrères publient en collaboration avec M. E. Foex, sous les auspices du Ministère de l'Agriculture.

## COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les Concours de l'année 1914.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

*Prix Wilde.* — MM. Ph. van Tieghem, Darboux, Grandidier, Lippmann, Émile Picard, Guignard, Lacroix.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Violle, Baillaud.

*Prix Longchamps.* — MM. Chauveau, Guignard, Roux, Prillieux, Laveran, Dastre, Mangin.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Perrier, Maquenne.

*Prix Saintour.* — MM. Ph. van Tieghem, Armand Gautier, Guignard, Müntz, Roux, Bouvier, Termier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Zeiller, Maquenne.

*Prix Henri de Parville* (Ouvrage de Science). — MM. Appell, Edmond Perrier, Darboux, Ph. van Tieghem, Émile Picard, Armand Gautier, Adolphe Carnot.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. Violle, Guignard, de Freycinet.

## CORRESPONDANCE.

L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE BERLIN, directrice de l'Association internationale des Académies, annonce qu'elle a nommé M. *Diels* président et M. *Waldeyer* vice-président du Comité de l'Association.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Observations des orages de 1913 dans le département de la Gironde. Expériences des paragrêles électriques.* Rapport de F. COURTY.

2° *La lumière*, par A. TURPAIN. (Présenté par M. P. Appell.)

3° *Die europäischen Schlangen*, von FRITZ STEINHEIL. (Présenté par M. Henneguy.)

PHYSIQUE CÉLESTE. — *Le refroidissement de la Terre ; Évolution et durée.*

Note (1) de M. A. VÉRONNET, présentée par M. Appell.

1. On a vu, dans une Note précédente, quelle pouvait être l'évolution

---

(1) Présentée dans la séance du 16 février 1914.



probable du rayon et de la température du Soleil dans la théorie d'Helmholtz. Or, depuis que la Terre s'est solidifiée, le flux de chaleur interne est très faible et sa température à la surface dépend presque uniquement de la quantité de chaleur reçue du Soleil. La loi du rayonnement de Stefan permet alors de calculer la température moyenne à la latitude  $\lambda$  en fonction de la température  $T$ , du rayonnement  $R$  et de la distance  $D$  du Soleil. En effet, la quantité de chaleur reçue en un point, dans le temps  $dt$  en supposant le Soleil sur l'équateur est

$$dq = kT^4 \frac{R^2}{D^2} \cos \lambda \cos H dt \quad \text{où} \quad H = 2\pi \frac{t}{t_1}.$$

L'intégration est immédiate. Si l'on écrit qu'il y a égalité entre la chaleur perdue et la chaleur reçue, pendant le temps  $t$ ,  $= 24^h$  (température stationnaire  $T'$ ), on a

$$q = kt_1 T^4 \frac{R^2}{D^2} \frac{\cos \lambda}{\pi} = k' t_1 T'^4.$$

On peut supposer les pouvoirs émissifs sensiblement égaux,  $k' = k$ , d'où

$$T' = T \sqrt{\frac{R}{D} \sqrt{\frac{\cos \lambda}{\pi}}} \quad \text{et} \quad T'_m = T \sqrt{\frac{R}{2D}};$$

$T'_m$  étant la température moyenne de la Terre, on trouve  $T'_m = 16^\circ \text{ C.}$  environ et  $T' = 34^\circ$  à l'équateur, ce qui est une vérification assez exacte.

Si l'on applique cette formule aux conditions passées, on trouve que la température devait atteindre  $90^\circ \text{ C.}$  à la latitude de  $80^\circ$ , lorsque le rayon du Soleil atteignait une fois et demi le rayon actuel,  $R = 1,5$ . Il y aurait de cela 2 millions d'années environ. La vie ne pourrait pas remonter plus haut et elle aurait commencé à apparaître vers les pôles.

On calcule de même que, dans un peu moins de 2 millions d'années, le rayon du Soleil étant réduit seulement de  $\frac{1}{10}$ ,  $R = 0,9$ , la température sera tombée sur la Terre au-dessous de zéro, même à l'équateur. La surface de la Terre sera complètement glacée et la vie à peu près impossible. La planète Mars est ainsi gelée depuis longtemps.

Si l'on se reporte à la nébuleuse primitive dans l'hypothèse de Laplace, il faut admettre que le rayonnement du Soleil, condensé ou non, produisait, à la distance de la Terre une température de  $3000^\circ$  environ, capable de maintenir à l'état de vapeurs les éléments constitutifs de notre planète.

Cette température, 10 fois plus considérable qu'actuellement, exigeait un rayonnement 10 000 fois plus intense, qui aurait suffi à épuiser toute

l'énergie de condensation de la nébuleuse, en quelques milliers d'années seulement. C'est pendant ce trop court intervalle de temps que la nébuleuse de Laplace aurait dû arriver à se condenser en formant les planètes.

2. On peut étudier également le refroidissement de la Terre et sa durée, par les données *directes* que nous possédons. C'est ce qu'ont fait Fourier, puis Lord Kelvin, etc., dans une hypothèse simple. La température intérieure est supposée uniforme au début dans toute la masse et la température extérieure constante pendant toute la durée du refroidissement. On obtient alors les relations

$$\frac{1}{u} = \left( \frac{dT}{dx} \right)_1 = \frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi a^2 t}} \quad \text{ou} \quad t = \frac{u^2 (T_0 - T_1)^2}{\pi a^2}, \quad a^2 = \frac{K}{c\rho};$$

$u$  est le degré géothermique, ou accroissement de la température  $T$  avec la profondeur  $x$ ;  $t$  le temps écoulé;  $T_0$  et  $T_1$  la température initiale ou centrale et la température extérieure ou superficielle;  $K$ ,  $c$ ,  $\rho$ , le coefficient de conductibilité, la capacité calorifique et la densité du milieu.

Or, la solidification de la surface n'a pu avoir lieu qu'à 800°, température de fusion des roches. Auparavant le refroidissement avait lieu par courants de convection et non par conductibilité, et les formules ne sont plus applicables. On fera donc

$$T_0 - T_1 = 800^\circ.$$

De plus, la conductibilité des matières sous-jacentes, supposées métalliques, intervient dans la formule. Il serait insuffisant de faire entrer en ligne de compte la seule conductibilité des roches superficielles. Si donc on prend pour  $a$  les valeurs relatives au fer, on obtient de 260 à 320 000 ans. Pour celles relatives aux roches, on a de 4 à 12 millions. La moyenne est de quelques millions d'années, avec la faible précision que permet la méthode.

Mais, comme nous venons de le voir, la température superficielle ne s'est abaissée que progressivement à la température actuelle, et l'on peut considérer cette chute de la température extérieure comme une variation périodique à très longue période, à l'image des ondulations calorifiques diurnes et annuelles et qui aurait duré un quart de période.

Les études théoriques et expérimentales montrent que ces variations de chaleur se propagent comme des ondes amorties. La température  $T$ , au



temps  $t$ , à la profondeur  $x$ , est

$$T - T_1 = (T_0 - T_1)e^{-\alpha x} \sin(\omega t - \alpha x),$$

$$\alpha = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\rho}{2}}, \quad \omega = \frac{2\pi}{t_1},$$

$t_1$  étant la période. Ici le temps écoulé depuis l'origine sera  $t = \frac{1}{4}t_1$ . On obtient alors pour la chute de température avec la profondeur à la surface

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_1 = -\alpha(T_0 - T_1)(\sin \omega t + \cos \omega t),$$

et au bout d'un quart de période, c'est-à-dire actuellement,

$$\frac{1}{u} = \left(\frac{dT}{dx}\right)_1 = -\alpha(T_0 - T_1).$$

On en tire

$$t = \frac{\pi u^2 (T_0 - T_1)^2}{4 \alpha^2}.$$

C'est la même formule que dans l'hypothèse de Fourier, établie ici d'une façon plus simple, mais le temps est multiplié par  $\frac{\pi^2}{4} = 2,46\dots$ . Il reste de l'ordre du million d'années. Cette nouvelle détermination ne fait que confirmer la première, sans lui donner plus de précision.

#### MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la capture des comètes par Jupiter.*

Note de M. FESSENKOFF, présentée par M. P. Appell.

Je suppose essentiellement que les comètes pénètrent dans le système solaire ayant une vitesse parabolique qui, avec la même probabilité, peut être supposée orientée de toutes les façons. En notations usuelles les éléments d'une orbite parabolique sont  $q, i, \omega, \Omega$ . Il est évident qu'on peut s'attendre généralement à toutes les valeurs possibles pour  $i, \omega, \Omega$ . Cherchons la probabilité d'une distance périhélie  $q$ .

Supposons qu'à l'instant initial aux limites de la sphère d'activité du Soleil les coordonnées d'une comète soient

$$x_0 = r_0, \quad y_0 = 0, \quad z_0 = 0$$

et que les composantes de la vitesse  $V$  formant l'angle  $\alpha$  avec le rayon vec-

teur soient

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = -V_0 \cos \alpha, \quad \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = V_0 \sin \alpha, \quad \left(\frac{dz}{dt}\right)_0 = 0.$$

D'après l'intégrale des aires, nous avons

$$r_0 V_0 \sin \alpha = \sqrt{2f} \cdot \sqrt{q},$$

d'où, comme  $V^2 = \frac{2f}{r_0}$ ,

$$q = r_0 \sin^2 \alpha.$$

On peut dire avec la probabilité

$$p_\alpha = \frac{2d\alpha}{\pi}$$

que la vitesse en question est comprise entre  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$ ; il en résulte pour la probabilité correspondante de  $q$

$$p_q = \frac{dq}{\pi \sqrt{q(r_0 - q)}},$$

où  $dq$  est un accroissement fixe de  $q$ .

Envisageons maintenant comment varie la probabilité qu'une comète sera captée par Jupiter en fonction de l'inclinaison  $i$  par rapport au plan de l'orbite de ce dernier. Conformément aux idées générales imaginons Jupiter entouré d'une sphère d'activité de rayon  $\rho$ .

Cette sphère décrit un tore circulaire le long de l'orbite de la planète. La position de Jupiter sur cette orbite peut être absolument quelconque. Considérons une orbite parabolique quelconque. Si elle ne touche pas le tore, la probabilité en question est zéro. Si, au contraire, elle le coupe, la probabilité est, évidemment, proportionnelle au temps pendant lequel la comète restera dans le tore, ou tout simplement à la longueur de parabole comprise à l'intérieur.

Prenons l'orbite cométaire pour le plan  $xy$ , l'axe  $Ox$  étant dirigé vers le nœud ascendant. Le problème peut être résolu au moyen des deux équations :

$$(x \sin \omega - y \cos \omega)^2 = 4q(q - x \cos \omega - y \sin \omega)$$

et

$$(\sqrt{x^2 + y^2} \cos^2 i - 1)^2 + y^2 \sin^2 i = \rho^2.$$

Le rayon de l'orbite de Jupiter est pris égal à l'unité. Comme la résolution rigoureuse de ces équations est impossible, introduisons les simpli-



fications suivantes. Vu la petitesse de  $\rho$ , nous pouvons considérer la portion de la parabole à l'intérieur du tore comme une ligne droite dont l'équation serait

$$a(x-1) + by + c = 0,$$

où

$$a = 2 \sin^2 \omega + 4q \cos \omega, \quad b = -2 \sin \omega \cos \omega + 4q \sin \omega, \quad c = \sin^2 \omega + 4q \cos \omega - 4q^2.$$

D'autre part, pour des valeurs de  $i$  suffisamment grandes, on peut admettre que l'intersection du tore avec le plan de l'orbite cométaire est une ellipse dont l'équation est

$$(x-1)^2 + y^2 \sin^2 i = \rho^2.$$

Ces équations donnent immédiatement pour la partie de la parabole comprise à l'intérieur du tore l'expression suivante qui est assez commode pour le calcul

$$l^2 = \frac{4\rho^2(1-A\cos^2 i) - B\sin^2 i}{(1-A\cos^2 i)^2},$$

où

$$A = \frac{(\sin^2 \omega + 2q \cos \omega)^2}{4q^2 + \sin^2 \omega}$$

et

$$B = \frac{(\sin^2 \omega - 4q^2 + 4q \cos \omega)^2}{4q^2 + \sin^2 \omega}.$$

Les valeurs de  $q$  et de  $\omega$  qui donnent les  $l$  réels forment une certaine aire définie par la formule

$$2q = 1 + \cos \omega \pm \rho \sqrt{\frac{\sin^2 \omega}{\sin^2 i} + (1 + \cos \omega)^2 + \dots}$$

On voit que cette aire s'élargit de plus en plus à mesure que  $i$  diminue. Pour  $i = 0$  nous avons

$$l = \frac{2\rho}{\sqrt{1-q}} \left( 1 + \frac{1}{8} \frac{q\rho^2}{(1-q)^2} + \dots \right),$$

où  $q \leq 0,9$  dans le cas de Jupiter et

$$l = \sqrt{\rho^2 + 4\rho}$$

pour  $q = 1,0$ .

La probabilité cherchée est évidemment proportionnelle à l'intégrale

$$\int \int \frac{l}{\sqrt{q}} dq d\omega.$$

prise pour toutes les valeurs de  $q$  et de  $\omega$  appartenant au domaine mentionné, ou, si nous posons  $\sqrt{q} = x$ , à l'intégrale

$$\iint l \, dx \, d\omega.$$

En adoptant, d'après Tisserand, que  $p = 0,062$  et en appliquant les procédés connus de l'intégration mécanique, j'ai obtenu pour la probabilité des grandes perturbations les valeurs suivantes :

$i = 90^\circ$ .....	Probabilité =	$1,00 p_0$
60.....	»	$1,20 p_0$
45.....	»	$1,45 p_0$
30.....	»	$2,02 p_0$
15.....	»	$3,98 p_0$
0.....	»	$62,68 p_0$

La transformation d'une orbite parabolique en ellipse ou en hyperbole dépend de la position respective de la comète et de Jupiter. Comme celle-ci peut être absolument quelconque, ces chiffres donnent également la probabilité que la comète sera captée et restera dans le système solaire.

Ces résultats se trouvent en accord avec les observations. En effet, tandis que les comètes non périodiques possèdent toutes les inclinaisons possibles, les comètes périodiques, au contraire, se meuvent dans les orbites généralement peu inclinées sur l'écliptique.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. -- *Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le quatrième trimestre de 1913.* Note de M. J. GUILLAUME, présentée par M. B. Baillaud.

Le nombre des jours d'observations dans ce trimestre a été de 56, et les principaux faits qu'on en déduit se résument ainsi :

*Taches.* — Par rapport aux résultats précédents <sup>(1)</sup>, le phénomène des taches a augmenté : on a, en effet, 5 groupes avec une aire totale de 86 milliardièmes, au lieu de 3 groupes et 25 milliardièmes.

D'autre part, le nombre des jours sans taches diminue : leur proportion est de 0,75, au lieu de 0,85 précédemment.

Dans leur répartition de part et d'autre de l'équateur, on a noté 2 groupes au

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 157, p. 1120.



Sud au lieu de 0 et le même nombre de 3 au Nord; enfin, leur latitude moyenne est de  $-24^{\circ}$  et  $+20^{\circ}$ , tandis que dans le troisième trimestre elle était de  $+12^{\circ}$ .

Le dernier groupe de l'année, le plus important du quatrième trimestre, a pris naissance dans la matinée du 29 décembre, à  $+22^{\circ}$  de latitude; il n'existait pas au moment d'une première observation faite à  $9^h30^m$ , mais était en voie de formation à  $11^h35^m$ .

*Régions d'activité.* — Les groupes de facules ont diminué en nombre et augmenté en surface : on a, effectivement, 17 groupes et 8,3 millièmes, au lieu de 26 groupes et 6,8 millièmes, auparavant.

Leur répartition entre les deux hémisphères est de 8 groupes au Sud, au lieu de 9, et de 9 au Nord, au lieu de 17.

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observ.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes.		Surfaces moyennes réduites.
			S.	N.	
Octobre. — 0,58.					
6-9	3	7,5		+20	11
24-28	5	30,5		+18	27
<hr/> 24 j.			<hr/> » +19°,0		
Novembre. — 0,94.					
26	1	20,2		-26	5
<hr/> 18 j.			<hr/> -26° »		

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observ.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes.		Surfaces moyennes réduites.
			S.	N.	
Décembre. — 0,79.					
9-14	2	10,5		-22	16
29-2	4	31,9		+22	27
<hr/> 14 j.			<hr/> -22° +22°		

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1913.	Sud.							Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.	
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.	Somme.	Somme.	0°.	10°.	20°.	30°.	40°.			90°.
Octobre....	»	»	»	»	»	»	»	2	»	2	»	»	»	»	2	38
Novembre...	»	»	1	»	»	»	1	»	»	»	»	»	»	»	1	5
Décembre...	»	»	1	»	»	»	1	1	»	»	1	»	»	»	2	43
Totaux....	»	»	2	»	»	»	2	3	»	2	1	»	»	»	5	86

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1913.	Sud.						Somme.	Nord.						Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
	90°.	40°.	30°.	20°.	10°.	0°.		0°.	10°.	20°.	30°.	40°.	90°.		
Octobre....	1	1	»	»	»	»	2	7	2	3	1	1	»	9	3,9
Novembre...	»	»	1	1	1	1	3	»	»	»	»	»	»	3	1,2
Décembre...	»	1	2	»	»	»	3	2	»	»	1	»	1	5	3,2
Totaux....	1	2	3	1	1	1	8	9	2	3	2	1	1	17	8,3

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la méthode de Laplace.*  
Note de M. J. DARMOIS.

Considérons une équation aux dérivées partielles du type de Laplace

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + cz = 0.$$

admettant une solution de rang  $i + 1$  par rapport à  $x$ , soit

$$(1) \quad z = AX + A_1 X' + \dots + A_i X^{(i)}.$$

Donnons, à la fonction arbitraire  $X$ ,  $i + 2$  valeurs  $X_1, X_2, \dots, X_{i+2}$ . Il existe évidemment, entre les solutions  $z$  correspondantes, la relation linéaire et homogène

$$(2) \quad \begin{vmatrix} z_1 & x_1 & x'_1 & \dots & x_1^{(i)} \\ z_2 & x_2 & x'_2 & \dots & x_2^{(i)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{i+2} & x_{i+2} & x'_{i+2} & \dots & x_{i+2}^{(i)} \end{vmatrix} = 0,$$

dont les coefficients ne dépendent que de  $x$ . Elle a donc la forme

$$(2') \quad \sum_{h=1}^{h=i+2} \xi_h z_h = 0.$$

Réciproquement, si une relation de cette forme a lieu entre  $i + 2$  intégrales de l'équation donnée, peut-on en conclure que la suite de Laplace relative à cette équation se termine et après quel nombre d'opérations.

Cette équation, posée par M. Darboux, a été résolue dans sa généralité par M. Goursat <sup>(1)</sup>. Plus récemment, elle a été reprise et un peu étendue par M. Enrico Bompiani <sup>(2)</sup>. Il est remarquable qu'on puisse déduire, des notions introduites par M. Darboux dans cette théorie, une solution directe et complète.

(1) E. GOURSAT, *Sur les équations linéaires et la méthode de Laplace* (*American Journal of Mathematics*, vol. XVIII, 1896 et *Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre*, t. II, 1898).

(2) E. BOMPIANI, *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, 2<sup>e</sup> semestre 1912.



Nous ferons les hypothèses suivantes :

1° Il n'existe pas d'autre relation de la forme (2') où figurent moins de  $i+2$  solutions  $z_h$ . En particulier, les solutions  $z_h$  sont linéairement indépendantes;

2° Les coefficients  $\xi_h$  sont supposés linéairement indépendants, c'est-à-dire que

$$\Delta = \begin{vmatrix} \xi_1 & \xi'_1 & \dots & \xi_{i+1}^{i+1} \\ \xi_2 & \xi'_2 & \dots & \xi_2^{i+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \xi_{i+2} & \xi'_{i+2} & \dots & \xi_{i+2}^{i+1} \end{vmatrix} \neq 0,$$

Si nous remarquons que les  $\xi_h$  de la relation (2) ne sont autres que les adjointes (1) des quantités  $X_h$ , nous sommes conduits à poser

$$X_h = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \xi_h^{i+1}},$$

Ces formules définissent les quantités  $X_h$  adjointes des  $\xi_h$ . On a les relations (2) :

$$\sum_{h=1}^{h=i+2} \xi_h X_h^k = 0 \quad (k < i+1),$$

$$\sum_{h=1}^{h=i+2} \xi_h X_h^{i+1} = 1.$$

Si nous définissons  $i+2$  quantités  $A$  par les équations

$$z_h = A X_h + A_1 X'_h + \dots + A_i X_h^i + A_{i+1} X_h^{i+1},$$

nous obtenons un système dont le déterminant (2) est  $\frac{1}{\Delta}$ , différent de zéro.

Si nous formons maintenant la combinaison

$$\sum_{h=1}^{h=i+2} \xi_h z_h = 0$$

On voit immédiatement que

$$A_{i+1} = 0$$

Exprimons enfin que les  $z_h$  sont solutions de l'équation donnée. Nous

(1) DARBOUX, *Théorie des surfaces*, t. II, p. 102 et suiv.

(2) DARBOUX, *loc. cit.*

obtiendrons  $i + 2$  équations de la forme

$$\alpha X_h + \alpha_1 X'_h + \dots + \alpha_{i+1} X_h^{i+1} = 0.$$

Le déterminant de ce système n'étant pas nul, il en résulte que

$$\alpha = \alpha_1 = \dots = \alpha_{i+1} = 0.$$

Autrement dit, l'équation admet une solution de la forme

$$z = AX + A_1 X' + \dots + A_i X^{(i)},$$

où  $X$  est une fonction arbitraire de  $x$ . Nous voyons même que cette solution ne peut être, par rapport à  $x$ , d'un rang inférieur à  $i$ , car si l'on avait

$$z = aX + a_1 X' + \dots + a_{i-k} X^{i-k},$$

où  $X$  n'est plus la même fonction arbitraire, il est clair que les solutions  $z_h$  seraient liées, contrairement à l'hypothèse, par d'autres relations linéaires. Ce résultat équivaut à dire que :

La transformation de Laplace conduira, après  $i$  opérations exactement, à une équation intégrable.

Il était bon d'insister sur ce point. M. Goursat donne en effet <sup>(1)</sup> un exemple d'équations s'intégrant après moins de  $i$  opérations et pour lesquelles on peut trouver des groupes de solutions satisfaisant à une relation de la forme (2). Rappelons ce résultat :

Si une équation de Laplace admet une solution de la forme

$$z = AX + A_1 X' + \dots + A_{i-k} X^{i-k}.$$

Soient  $v_1, v_2, \dots, v_{k+1}$ ,  $k + 1$  intégrales ne rentrant pas dans cette forme. L'expression

$$z = C_1 v_1 + \dots + C_{k+1} v_{k+1} + AX + A_1 X' + \dots + A_{i-k} X^{i-k}$$

représente évidemment une solution. Si l'on attribue, à la fonction arbitraire  $X$ ,  $i + 2$  valeurs  $X_1, X_2, \dots, X_{i+2}$ , ainsi qu'aux constantes  $c_1, c_2, \dots, c_{k+1}$ , on aura évidemment  $i + 2$  intégrales vérifiant la relation linéaire et homogène

$$\begin{vmatrix} z_1 & c_1^1 & \dots & c_{k+1}^1 & x_1 & x_1' & \dots & x_1^{i-k} \\ z_2 & c_1^2 & \dots & c_{k+1}^2 & x_2 & x_2' & \dots & x_2^{i-k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{i+2} & c_1^{i+2} & \dots & c_{k+1}^{i+2} & x_{i+2} & \dots & \dots & x_{i+2}^{i-k} \end{vmatrix} = 0.$$

<sup>(1)</sup> *Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre*, t. II, p. 29.



Les coefficients de cette relation ne sont pas linéairement indépendants. Les propriétés élémentaires des déterminants fournissent en effet les  $k + 1$  relations

$$C_h^1 \xi_1 + C_h^2 \xi_2 + \dots + C_h^{i+2} \xi_{i+2} =$$

On peut donc ramener cette relation à une autre où ne figurent que  $i - k + 2$  solutions de l'équation donnée. La méthode donnée s'applique à cette relation, où les coefficients sont devenus linéairement indépendants.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'évaluation des distances dans l'espace fonctionnel.* Note de M. G. ПИК, présentée par M. Émile Picard.

Dans une Note précédente <sup>(1)</sup>, on a indiqué quelques propositions concernant la valeur de l'intégrale

$$\int_0^1 \varphi \psi \, dx,$$

$\varphi, \psi$  étant deux fonctions positives, convexes et normées selon les relations

$$\int_0^1 \varphi^2 \, dx = 1, \quad \int_0^1 \psi^2 \, dx = 1.$$

Je me propose de donner ici un théorème plus général et dont les propositions rappelées ne sont que des cas spéciaux.

Une fonction positive, convexe, normée  $\varphi(x)$ , ne peut pas surpasser la valeur  $\sqrt{3}$ . Spécialement on doit avoir

$$\varphi(0) \leq \sqrt{3}, \quad \varphi(1) \leq \sqrt{3}.$$

Restreignons l'ensemble des fonctions à considérer par les conditions

$$\varphi(0) \geq p, \quad \varphi(1) \geq q,$$

$p, q$  étant deux nombres positifs et inférieurs ou égaux à  $\sqrt{3}$ . On peut choisir deux arcs  $\vartheta_0, \vartheta_1$ , positifs et ne surpassant pas  $\frac{\pi}{3}$ , de telle façon que

$$p = 2 \sin \vartheta_0, \quad q = 2 \sin \left( \frac{\pi}{3} - \vartheta_1 \right).$$

---

(<sup>1</sup>) Ph. FRANK et G. PICK, *Comptes rendus*, t. 158, p. 104.

Alors on voit sans difficulté que des fonctions convexes, normées, satisfaisant aux conditions établies, n'existent qu'au cas

$$\mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_0.$$

Parmi ces fonctions, il y en a trois qui jouent un rôle spécial dans le théorème qui va être indiqué. Ce sont les fonctions positives, linéaires, normées  $\bar{\varphi}_{\mathfrak{S}_0}$ ,  $\bar{\varphi}_{\mathfrak{S}_1}$ ,  $\bar{\varphi}_{\frac{\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1}{2}}$ , qui sont définies par les conditions

$$\bar{\varphi}_{\mathfrak{S}_0}(0) = 2 \sin \mathfrak{S}_0, \quad \bar{\varphi}_{\mathfrak{S}_1}(0) = 2 \sin \mathfrak{S}_1, \quad \bar{\varphi}_{\frac{\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1}{2}}(0) = 2 \sin \frac{\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1}{2}.$$

Voici le théorème annoncé :

*La distance sphérique entre deux fonctions positives, convexes, normées, satisfaisant aux conditions*

$$\varphi(0) \geq 2 \sin \mathfrak{S}_0, \quad \varphi(1) \geq 2 \sin \left( \frac{\pi}{3} - \mathfrak{S}_1 \right)$$

*est tout au plus égale à  $\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_0$ , et cette borne n'est atteinte que par les deux fonctions  $\bar{\varphi}_{\mathfrak{S}_0}$ ,  $\bar{\varphi}_{\mathfrak{S}_1}$  ; la distance sphérique entre une fonction de ladite espèce et la fonction  $\bar{\varphi}_{\frac{\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1}{2}}$  est tout au plus égale à  $\frac{\mathfrak{S}_1 - \mathfrak{S}_0}{2}$ .*

Ici le mot *distance sphérique* entre deux fonctions normées  $\varphi(x)$ ,  $\psi(x)$  représente comme de coutume le plus petit arc positif  $\mathfrak{S}$ , qui satisfait à l'équation

$$\cos \mathfrak{S} = \int_0^1 \varphi \psi dx.$$

Quant à la démonstration, elle est au fond la même, comme dans les cas particuliers publiés dans la Note citée plus haut. Le théorème consiste en deux parties, et comme la première d'elles n'est qu'une conséquence de la seconde, il suffit de traiter cette dernière. La comparaison des aires des courbes représentant les diverses fonctions, spécialement l'examen des centres de gravité desdites aires conduit aux résultats suivants :

Les fonctions de distance aussi grande que possible de la fonction

$$\bar{\varphi}_{\frac{\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1}{2}}$$

se trouvent parmi les fonctions  $\varphi(x)$  composées de deux pièces rectilignes



et satisfaisant aux équations

$$\varphi(0) = 2 \sin \vartheta_0, \quad \hat{\varphi}(1) = 2 \sin \left( \frac{\pi}{3} - \vartheta_1 \right).$$

Il y a de telles fonctions  $\varphi$  (deux au moins) qui donnent à l'intégrale

$$\int_0^1 \varphi(x) \overline{\varphi_{\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2}}}(x) dx$$

la valeur  $\cos \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{2}$ , et aucune qui donne à cette intégrale une valeur plus petite. Par là, notre proposition est démontrée.

L'ensemble des fonctions peut être restreint par d'autres conditions que celles supposées précédemment, par exemple par des conditions concernant les dérivées aux extrémités de l'intervalle fondamental  $\varphi'(0)$  et  $\varphi'(1)$ . Le théorème suivant peut se ramener au premier :

*La distance sphérique de deux fonctions positives, convexes, normées, qui satisfont aux conditions*

$$\varphi'(0) \leq 2\sqrt{3} \sin \left( \frac{\pi}{6} - \vartheta_0 \right), \quad \varphi'(1) \geq 2\sqrt{3} \sin \left( \frac{\pi}{6} - \vartheta_1 \right),$$

*est tout au plus égale à  $\vartheta_1 - \vartheta_0$ , et cette borne n'est atteinte que par les deux fonctions  $\overline{\varphi_{\vartheta_0}}$ ,  $\overline{\varphi_{\vartheta_1}}$ ; la distance sphérique entre une fonction de ladite espèce et la fonction  $\overline{\varphi_{\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2}}}$  est tout au plus égale à  $\frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{2}$ .*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'évaluation approximative de la plus petite valeur caractéristique de quelques équations intégrales.* Note de M. PH. FRANK, présentée par M. Émile Picard.

Soit  $K(s, t)$  un noyau défini, positif, symétrique. Soient, pour l'intervalle de 0 à 1,  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  ses valeurs caractéristiques, toutes positives, suivant la grandeur croissante, et soient  $\varphi_1(s), \varphi_2(s), \dots$  les fonctions caractéristiques correspondantes.

En posant

$$(1) \quad J(\psi) = \int_0^1 \int_0^1 K(s, t) \psi(s) \psi(t) ds dt,$$

on a le développement absolument convergent

$$(2) \quad J(\psi) = \sum_k \frac{c_k^2}{l_k}$$

où

$$(3) \quad c_k = \int_a^1 \psi(s) \varphi_k(s) ds.$$

Si  $\psi(s)$  est supposée normale, il suit de (2)

$$(4) \quad J(\psi) < \frac{1}{\lambda_1} < \frac{J(\psi)}{c_1^2},$$

$c_1$  est le cosinus de la *distance sphérique* entre la fonction  $\psi(s)$  et la première fonction caractéristique  $\varphi_1(s)$ . Si  $\frac{1}{c_1^2}$  ne diffère pas beaucoup de l'unité, la valeur de  $\frac{1}{\lambda_1}$  est restreinte entre des bornes étroites en vertu de (4). Donc, si nous connaissons une fonction normale  $\psi(s)$ , dont la distance sphérique de la première fonction caractéristique est moindre qu'un arc petit, connu,  $\vartheta$ , nous avons

$$(5) \quad J(\psi) < \frac{1}{\lambda_1} < \frac{J(\psi)}{\cos^2 \vartheta},$$

ce qui donne une approximation pour  $\lambda_1$  en utilisant seulement  $\vartheta$  et  $\psi(s)$  sans intervention de  $\varphi_1(s)$ .

Si nous savons, par exemple, que la première fonction caractéristique  $\varphi_1(s)$  est positive et convexe, un théorème, récemment énoncé <sup>(1)</sup> par M. Pick et moi, montrera que la distance sphérique entre  $\varphi_1(s)$  et la fonction  $\psi(s) = 1$  sera moindre que  $\frac{\pi}{6}$ , et nous aurons, en posant  $\vartheta = \frac{\pi}{6}$ ,

$$(6) \quad J(1) < \frac{1}{\lambda_1} < \frac{4}{3} J(1).$$

Donc si nous posons

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{7}{6} J(1),$$

l'erreur commise ne peut pas surpasser  $16\frac{2}{3}$  pour 100.

Une évaluation beaucoup plus exacte sera possible, si nous savons que  $\varphi_1(s)$  est positive, convexe et *symétrique* relativement à la valeur  $\frac{1}{2}$  de  $s$ ,

---

(1) Cf. *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 104.



c'est-à-dire qu'on a

$$\varphi_1(1-s) = \varphi_1(s),$$

car la distance sphérique d'une telle fonction et de la fonction

$$\bar{\Psi}(s) = \begin{cases} \frac{2 + 2s\sqrt{3}}{\sqrt{2 + \sqrt{3}}} & \text{pour } 0 \leq s \leq \frac{1}{2}, \\ \frac{2 + 2(1-s)\sqrt{3}}{\sqrt{2 + \sqrt{3}}} & \text{pour } \frac{1}{2} \leq s \leq 1. \end{cases}$$

ne peut pas surpasser la valeur  $\frac{\pi}{12}$  <sup>(1)</sup>. En substituant  $\varpi = \frac{\pi}{12}$  dans la relation (4), on obtiendra

$$J(\bar{\Psi}) < \frac{1}{\lambda_1} < 4(2 - \sqrt{3}) J(\bar{\Psi}).$$

Donc, si l'on pose

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1 + 4(2 - \sqrt{3})}{2} J(\bar{\Psi}),$$

l'erreur commise ne surpassera pas 3,5 pour 100.

Ensuite, il ne faut qu'une connaissance minime relative à la première fonction caractéristique (signe positif, convexité, etc.) pour évaluer assez exactement la plus petite valeur caractéristique par la formation d'une seule intégrale double.

Or, il y a une telle connaissance par exemple dans le cas important qui suit. On considère une solution de l'équation différentielle

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \lambda f(x) \varphi = 0,$$

qui s'évanouisse pour  $x = 0$  et pour  $x = 1$  [ $f(x)$  étant supposé positif dans l'intervalle de 0 à 1]. La valeur la plus petite de  $\lambda$ , pour laquelle une telle solution existe, est encore la plus petite valeur caractéristique de l'équation intégrale correspondante, dont la première fonction caractéristique est convexe.

Si l'on a de plus

$$f(1-x) = f(x),$$

on aura aussi

$$\varphi_1(1-x) = \varphi_1(x)$$

et nous pouvons évaluer  $\frac{1}{\lambda_1}$  à 3,5 pour 100 près.

(1) Cf. la Note citée plus haut.

Mais ce n'est autre chose que l'évaluation du nombre d'oscillations de la tonique d'une corde, dont la distribution de la densité soit symétrique, du reste arbitraire.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La Géométrie intrinsèque et la première proposition fondamentale de Sophus Lie*. Note de M. G. ROWALEWSKI, présentée par M. Émile Picard.

Soient  $G$  un groupe de transformations à  $r$  paramètres  $u_1, \dots, u_r$  et

$$(1) \quad (y) = (x) S_u$$

une transformation de  $G$ .

En regardant  $(y)$  comme fixe, le point  $(x)$  vérifie les équations différentielles de la première proposition fondamentale de *Sophus Lie*. On peut écrire ces équations sous la forme abrégée <sup>(1)</sup>

$$(2) \quad df = \sum U_\rho X_\rho f,$$

où l'on désigne par  $f$  une fonction arbitraire de  $x_1, \dots, x_n$ . Les symboles  $X_\rho f$  représentent  $r$  transformations infinitésimales indépendantes du groupe  $G$ , tandis que les  $U_\rho$  sont  $r$  expressions de Pfaff,

$$U_\rho = \sum_{\sigma} \mathfrak{P}_{\rho\sigma}(u_1, \dots, u_r) du_{\sigma}$$

dont le déterminant n'est pas nul.

A ces expressions de Pfaff s'attache un théorème important de M. Cartan, que le « groupe des paramètres », défini par l'équation symbolique

$$(3) \quad S_u S_a = S_v$$

coïncide avec l'ensemble de toutes les transformations, qui laissent invariantes les expressions  $U_1, \dots, U_r$ .

Soit maintenant  $n = 2$ , et supposons de plus que le groupe  $G$  transforme transitivement les éléments d'ordre  $r - 2$  du plan. On peut prendre dans ce cas pour paramètres  $u_1, \dots, u_r$  les  $r$  coordonnées

$$(C_u) \quad \xi, \quad \eta, \quad \eta', \quad \dots, \quad \eta^{(r-2)}$$

---

(<sup>1</sup>) Voir LIE-ENGEL, t. I, p. 43, et le Mémoire de M. CARTAN, dans le *Bulletin des Sciences mathématiques*, t. XXIV, 1910, p. 250.

d'un élément, qui résulte d'un certain élément initial E en effectuant dans le plan la transformation  $S_u$ .

Le groupe des paramètres exprimera alors comment les éléments d'ordre  $r - 2$  sont transformés par le groupe G. Car on a

$$(E_u)S_a = (E)S_uS_a = (E)S_v = E_v.$$

Les expressions

$$x_v = \psi_v(y, u),$$

fournies par la relation (1), ne sont autre chose que les *coordonnées covariantes* de M. G. Pick dans sa géométrie intrinsèque <sup>(1)</sup> du groupe G. On constate en effet

$$z = (y)S_a = (x)S_uS_a = (x)S_v,$$

c'est-à-dire

$$\psi_v(z, v) = \psi_v(y, u).$$

La formule (2) donnera immédiatement les *conditions d'immobilité ou d'identité* de la géométrie intrinsèque. On n'a qu'à poser

$$d\eta = \eta' d\tilde{z}, \quad d\eta' = \eta'' d\tilde{z}, \quad \dots, \quad d\eta^{r-2} = \eta^{(r-1)} d\tilde{z}.$$

Il est impossible que toutes les expressions U s'annulent après ces substitutions. Soit par exemple  $U_1 \neq 0$ . En adoptant

$$U_1 = ds,$$

comme *élément d'arc*, on aura, d'après la formule (2),

$$(4) \quad \frac{df}{ds} = \sum \frac{U_\rho}{U_1} X_\rho f = \sum I_\rho X_\rho f.$$

Les quotients

$$I_\rho = \frac{U_\rho}{U_1}$$

sont des constantes ou des invariants différentiels d'ordre  $r - 1$  à cause de l'invariance des expressions U. Ils s'exprimeront donc par un seul invariant I et la formule (4) prendra la forme définitive

$$(5) \quad \frac{df}{ds} = \Sigma \omega_\rho(I) X_\rho f.$$

Pour le groupe des mouvements par exemple, elle se réduit à

$$\frac{df}{ds} = \left( x_2 \frac{\partial f}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial f}{\partial x_2} \right) I - \frac{\partial f}{\partial x_1},$$

---

<sup>(1)</sup> Voir G. PICK, *Natürliche Geometrie ebener Transformationsgruppen* (Berichte der Wiener Akademie, 1906).



où l'on a posé

$$ds = \sqrt{1 + \eta'^2} d\xi, \quad 1 = \frac{\eta''}{(\sqrt{1 + \eta'^2})^3}.$$

En prenant  $f = x_1$  ou  $f = x_2$  on trouvera les conditions d'immobilité sous la forme ordinaire.

On voit donc que les formules fondamentales de la géométrie intrinsèque du groupe G sont entièrement contenues dans la première proposition fondamentale de Sophus Lie. Attirer l'attention sur ce point était le but de cette Note.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. - *Sur certaines intégrales d'un système de deux équations différentielles ordinaires de premier ordre satisfaisant à des conditions initiales singulières.* Note de M. **ALFRED ROSENBLATT**, présentée par M. Émile Picard.

J'ai appliqué, il y a quelques années <sup>(1)</sup>, la méthode de Briot et Bouquet à la recherche de certaines intégrales de l'équation différentielle ordinaire de premier ordre

$$(1) \quad (\Sigma A' y^{\alpha'} x^{\beta'}) \frac{dy}{dx} = \Sigma A y^{\alpha} x^{\beta},$$

satisfaisant aux conditions singulières  $x = 0$ ,  $y = 0$ . Je me suis demandé si, étant donné un côté  $\overline{AB}$  du polygone de Puiseux de l'équation (1), on pouvait démontrer, sous certaines hypothèses, l'existence des intégrales de la forme

$$(2) \quad y = v x^{\mu} (\log x)^k,$$

$\mu$  étant un nombre positif rationnel qui correspond au côté envisagé,  $k$  étant un nombre *a priori* arbitraire et  $v$  une fonction de  $x$  qui tend vers une valeur différente de zéro  $v_0$ . Il faut tout d'abord que l'une des extrémités du côté  $\overline{AB}$  soit un *point double*. Si c'est le point B d'abscisse plus grande et si  $\Lambda'_i, \alpha'_i$  et  $\Lambda_j, \alpha_j$  sont les nombres correspondant à ce point, alors on a la condition nécessaire

$$(3) \quad \mu \Lambda_i - \Lambda_j = 0$$

---

<sup>(1)</sup> *Ueber singuläre Punkte der Differentialgleichungen erster Ordnung.* Göttingen, W. Fr. Kaestner, 1908.

On montre alors que les nombres  $k$ ,  $v_0$  doivent satisfaire aux deux équations

$$(4) \quad k(\alpha'_i - \alpha'_{i-1}) = 1, \quad k\Lambda'_i v_0^k + \mu \Lambda'_{i-1} = 0,$$

si c'est le membre  $\Lambda'_{i-1}$ ,  $\alpha'_{i-1}$ , qui correspond au point le plus voisin de B, sur le côté  $\overline{AB}$ , ce qui donne  $\alpha'_i - \alpha'_{i-1}$  valeurs de  $v_0$ . En introduisant la fonction inconnue  $v - v_0 = \zeta$  et la variable indépendante  $u = \frac{1}{\log x}$  dans l'équation (1), on la ramène à la forme suivante

$$(5) \quad u \frac{d\zeta}{du} = \zeta + \varphi(u) + \zeta \Psi(\zeta, u)$$

où  $\Psi(\zeta, u)$  est holomorphe en  $\zeta$ . Cette équation possède une infinité d'intégrales tendant vers zéro, et pourvu que  $u_0$ ,  $\zeta_0$  soient assez petits en valeur absolue, il y a une intégrale unique de cette équation égale à  $\zeta_0$  pour  $u = u_0$ .

J'ai abordé récemment la question bien plus difficile analogue pour les systèmes des deux équations

$$(6) \quad \begin{aligned} (\Sigma A y_1^{\alpha_1} y_2^{\alpha_2} x^\beta) \frac{dy_1}{dx} &= \Sigma A^{(1)} y_1^{\alpha_1^{(1)}} y_2^{\alpha_2^{(1)}} x^{\beta^{(1)}} \\ (\Sigma A y_1^{\alpha_1} y_2^{\alpha_2} x^\beta) \frac{dy_2}{dx} &= \Sigma A^{(2)} y_1^{\alpha_1^{(2)}} y_2^{\alpha_2^{(2)}} x^{\beta^{(2)}}. \end{aligned}$$

en cherchant à satisfaire à ces équations par des intégrales de la forme

$$(7) \quad y_1 = v_1 x^{\mu_1} (\log x)^{k_1}, \quad y_2 = v_2 x^{\mu_2} (\log x)^{k_2},$$

où  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  correspondent à une face déterminée du polyèdre de Puiseux dans  $R_3$ . Si l'on envisage un des côtés  $\overline{AB}$  de la projection du polygone frontière de la face envisagée sur le plan des  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , on voit que les nombres  $k_1$ ,  $k_2$  doivent être proportionnels aux cosinus et sinus de l'angle de la normale à ce côté avec l'angle des  $\alpha_1$ .

Les nombres  $v_1^0$ ,  $v_2^0$ , vers lesquels tendent les fonctions  $v_1$ ,  $v_2$ , doivent tout d'abord satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$(8) \quad \begin{cases} \mu_1 v_1^0 \Sigma A v_1^{\alpha_1} v_2^{\alpha_2} - \Sigma A^{(1)} v_1^{\alpha_1^{(1)}} v_2^{\alpha_2^{(1)}} \\ \mu_2 v_2^0 \Sigma A v_1^{\alpha_1} v_2^{\alpha_2} - \Sigma A^{(2)} v_1^{\alpha_1^{(2)}} v_2^{\alpha_2^{(2)}} \end{cases}$$

les sommes étant étendues aux membres des équations (6), qui correspondent aux points situés sur le côté  $\overline{AB}$ . Cela donne une condition d'existence, car ces deux équations ne sont pas satisfaites en général.

On cherche maintenant la parallèle la plus voisine du côté  $\overline{AB}$ , qui contient des points  $\alpha_1, \alpha_2$ , projections des points situés sur la face considérée du polyèdre. En général, la distance des deux parallèles donne le facteur de proportionnalité des nombre  $k_1, k_2$ , qui sont alors *rationnels*. Puis, l'étude du système d'équations obtenu en transformant le système (6) au moyen de la substitution

$$v_1 - v_1^0 = \zeta_1, \quad v_2 - v_2^0 = \zeta_2, \quad \log x = \frac{1}{u},$$

permet d'obtenir une *seconde* condition algébrique que doivent satisfaire  $v_1^0, v_2^0$ , qui sont ainsi déterminés.

Il faut alors appliquer la méthode des approximations successives à un système de la forme suivante :

$$(9) \quad \begin{cases} u^2 \frac{d\zeta_1}{du} = \alpha \zeta_1 + \beta \zeta_2 + \varphi(\zeta_1, \zeta_2, u), \\ u^2 \frac{d\zeta_2}{du} = \alpha \zeta_1 + \beta \zeta_2 + \Psi(\zeta_1, \zeta_2, u), \end{cases}$$

ce qui, à notre connaissance, n'a pas encore été fait, et qui présente des difficultés très considérables. Mais *dans le cas envisagé*, on parvient tout de même à bout, en généralisant les recherches de M. Bendixson <sup>(1)</sup> (et traitant tout dans le champ complexe, bien entendu). Si la partie réelle de  $\alpha + \beta$  est *positive*, on a  $\infty^1$  intégrales du système (9), et si la partie réelle est *négative*, on a  $\infty^2$  intégrales tendant vers zéro.

Tout ceci ne se rapporte qu'au cas que l'on peut regarder comme *général*. La même méthode permet d'établir l'existence, sous des conditions supplémentaires, d'intégrales *doublement* logarithmiques

$$(10) \quad y_1 = v_1 x^{\mu_1} (\log x)^{k_{11}} (\log \log x)^{k_{12}}, \quad y_2 = v_2 x^{\mu_2} (\log x)^{k_{21}} (\log \log x)^{k_{22}}.$$

Il faudrait ensuite étudier les cas de nombres  $\mu$  et  $k$  *irrationnels*.

Tout ce qui a été fait jusqu'ici pour l'étude du système (6) ne peut être regardé que comme une première étape. Il faudrait maintenant approfondir cette étude en employant des considérations analogues à celles que M. Dulac a appliquées avec tant de succès à l'étude d'une équation unique (1).

---

<sup>(1)</sup> Voir l'exposition des recherches de M. Bendixson et les recherches antérieures de M. Poincaré et de M. Picard dans le *Traité d'Analyse* de M. Picard.



PHYSIQUE. — *Vérifications nouvelles des lois de transparence de la matière aux rayons X, dans le cas spécial des complexes minéraux.* Note de MM. LOUIS BENOIST et HIPPOLYTE COPAUX, présentée par M. Lippmann.

Les lois de transparence de la matière aux rayons X, établies il y a quelques années par l'un de nous <sup>(1)</sup>, ont montré que cette transparence est une propriété essentiellement *atomique* : à masse égale par unité de surface exposée, et pour une même qualité de rayons X, les éléments sont d'autant moins transparents que leurs poids atomiques sont plus élevés. Les masses d'égale transparence (équivalents de transparence), dont les inverses représentent, à un facteur constant près, les coefficients d'absorption massique correspondants, vont généralement en décroissant quand les poids atomiques augmentent et sont représentées, pour l'ensemble des éléments, par une courbe bien déterminée pour chaque qualité de rayons X, cette qualité étant définie par le degré radiochromométrique correspondant.

L'absorption élémentaire ainsi définie est, en outre, une propriété essentiellement *additive*, se conservant sous quelque état physique, sous quelque état de combinaison ou de mélange que se trouvent engagés les atomes, ce qui permet de calculer l'équivalent de transparence (et par suite le coefficient d'absorption) d'un corps quelconque, composé ou mélange, de composition définie, à partir des équivalents de transparence des éléments dont il est formé, par la formule

$$\frac{M}{E} = \sum \frac{m}{e},$$

où  $M$ ,  $m$ , etc. sont les masses élémentaires composantes;  $E$ ,  $e$ , etc., les équivalents de transparence correspondants, pour la qualité de rayons X employés.

Ces lois, fréquemment appliquées depuis en radiologie médicale, offrent aussi à la chimie une méthode rapide, soit d'analyse qualitative et quantitative, soit de contrôle de la pureté des corps, soit enfin de détermination ou de vérification des poids atomiques <sup>(2)</sup>.

Il nous a paru intéressant de continuer la vérification de ces lois, précé-

---

<sup>(1)</sup> LOUIS BENOIST, *Lois de transparence de la matière aux rayons X* (*Comptes rendus*, 11 février et 4 mars 1901; *Archives d'électricité médicale; Journal de Physique*, 1901 et suiv.).

<sup>(2)</sup> LOUIS BENOIST, *Méthode de détermination des poids atomiques fondée sur les lois de transparence pour les rayons X : poids atomique de l'indium* (*Comptes rendus*, 25 mars 1901).

demment établies par l'étude d'un grand nombre de corps simples et composés, en nous plaçant dans le cas particulier de cette classe de sels minéraux, dits *complexes*, où les éléments sont chimiquement dissimulés, comme si leurs propriétés étaient remplacées par celles de groupes d'éléments ou radicaux.

On sait en effet que d'autres propriétés, également réputées additives, ne le sont que pour certains types de combinaisons; tel est le cas de la réfraction et du coefficient d'aimantation moléculaires, dont l'additivité est troublée par les changements de fonctions. Il en est même ainsi de la chaleur spécifique, qui, d'après des travaux récents, n'obéit pas toujours à la loi de Neumann-Kopp.

Nous avons donc choisi trois sels minéraux, franchement complexes, le ferrocyanure de potassium



le chlorure purpuréo-cobaltique, ou chloropentamine cobaltique,



et le silicomolybdate de potassium



Nous avons calculé, d'une part, leurs équivalents de transparence d'après la formule ci-dessus, à partir des équivalents des corps simples constitutifs établis antérieurement, pour des rayons de degré 8 B. <sup>(1)</sup>; nous avons déterminé expérimentalement, d'autre part, soit fluoroscopiquement, soit radiographiquement, les masses de ces composés qui, réparties sur 1 cm<sup>2</sup> de base, donnaient la meilleure égalité de transparence avec un étalon convenablement choisi (20<sup>dg</sup>, 8 d'aluminium) pour des rayons X de degré aussi voisin de 8 B. que possible.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Ferrocyanure de potassium



La formule rappelée précédemment donne

$$\frac{329,1}{E} = \frac{56}{2,7} + \frac{72}{70} + \frac{84}{51,4} + \frac{117}{6,5}.$$

(Fe) (C<sup>6</sup>) (Az<sup>6</sup>) (K<sup>3</sup>)

---

(<sup>1</sup>) Voir la courbe insérée dans le Mémoire précédemment rappelé.

soit

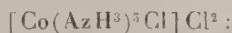
$$E_{\text{calculé}} = 7^{\text{dg}}, 951;$$

or on trouve

$$E_{\text{mesuré}} = 7^{\text{dg}}, 98,$$

les rayons employés étant de degré 7 B., et les égalités photométriques étant réalisées à moins de 5 pour 100 près.

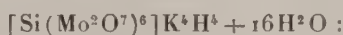
2° Chlorure purpuréo-cobaltique



$$E_{\text{calculé}} = 7^{\text{ds}}, 97,$$

$$E_{\text{mesuré}} = 7^{\text{ds}}.$$

3° Silicomolybdate de potassium



$$E_{\text{calculé}} = 2^{\text{dg}}, 29,$$

$$E_{\text{mesuré}} = 2^{\text{dg}}, 35.$$

On peut remarquer que la légère différence, toujours de même sens et par excès, des nombres mesurés avec les nombres calculés, s'explique par le fait que les rayons employés ont été constamment d'un degré radiochromométrique légèrement inférieur à celui qui correspond, en moyenne, aux valeurs employées pour le calcul et déterminées autrefois.

La concordance entre les nombres calculés par application des lois de transparence, et les nombres mesurés est donc très satisfaisante, et ces lois, en particulier la loi d'additivité, continuent à se vérifier exactement, aussi bien dans le cas des complexes minéraux que dans tous les autres, au degré d'approximation des mesures photométriques, soit à 5 pour 100 près, au moins.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons réalisé de nouvelles applications de ces lois à la vérification de plusieurs poids atomiques.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure de potentiels électriques à distance sans fil.*

Note de M. B. SZILARD, présentée par M. J. Violle.

En ionisant fortement l'air compris entre un corps chargé d'électricité et un conducteur porté au potentiel du sol et isolé, il se produit un transport de charge et les lignes de forces subissent une perturbation; il s'ensuit que le conducteur isolé s'élève à un potentiel réel, supérieur à celui correspondant à la valeur du champ à cette distance dans l'air non ionisé.

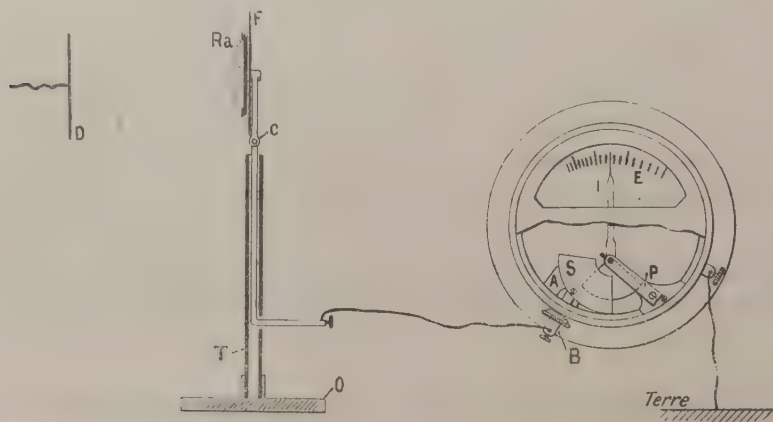


Si le conducteur est disposé en prise de potentiel et relié à un électromètre, des indications de celui-ci on peut conclure le potentiel du corps chargé, pourvu que les conditions du dispositif soient bien définies.

La valeur du potentiel lu sur l'électromètre et la vitesse avec laquelle l'équilibre s'établira dépendront du potentiel réel du corps chargé, de la distance qui le sépare de la prise de potentiel, de l'intensité du courant transporté par ionisation, de la capacité du montage et enfin du rapport entre l'intensité du courant du corps chargé et la fuite électrique du système de mesure, toutes choses égales d'ailleurs. J'ai étudié le phénomène ci-dessus signalé en vue de la réalisation d'un dispositif pratique permettant la mesure de potentiels électriques à distance, sans fils.

*Principe.* — Un disque garni d'une substance fortement radioactive sert simultanément de source ionisante et de prise de potentiel; ce dispositif, reposant sur un support isolant, est relié à un électromètre à lecture directe indiquant immédiatement la valeur du voltage régnant au niveau de la prise de potentiel.

*Description.* — La prise de potentiel est constituée par un disque métal-



lique portant un écran Ra d'un diamètre de  $48^{\text{mm}}$ , garni d'une certaine quantité de sel de radium assez pur. Le disque est vissé dans un autre plateau métallique F d'un diamètre de  $90^{\text{mm}}$ , lequel est fixé au bout d'une tige métallique articulée C.

Cette tige est maintenue par un tube en ébonite T long de  $180^{\text{mm}}$ , servant de support isolant et disposé sur un socle métallique O. L'extrémité inférieure de la tige C est reliée, au moyen d'un fil métallique mince

pouvant avoir une longueur de quelques mètres, à la borne d'un électromètre dont j'ai précédemment donné la description <sup>(1)</sup>. Cet instrument est caractérisé par ses faibles dimensions, par son aiguille rigide se déplaçant sur un cadran fixe divisé directement en volts et permettant ainsi un maniement et une lecture semblables à ceux d'un voltmètre ordinaire. Sa capacité est de l'ordre de 6 U. E. S., celle de l'ensemble du montage de 15 U. E. S. environ.

*Fonctionnement.* — En disposant le système <sup>(2)</sup> composé du récepteur relié à l'électromètre par un fil long de 50<sup>cm</sup> environ, aussi libre que possible, c'est-à-dire à distance de tous objets, on peut faire les expériences suivantes : on frotte légèrement un morceau d'ébonite ou de cire à cacheter, et on le pose à une distance de 30<sup>cm</sup> environ du récepteur ; l'aiguille dévie alors jusqu'au maximum de sa course : 350 volts. Cette même expérience réussit à une distance plus forte, jusqu'à 60<sup>cm</sup> et plus, avec un morceau d'ambre légèrement frotté ou avec une pellicule de celluloid frottée entre les doigts. Avec une petite machine statique, l'expérience peut réussir à plusieurs mètres de distance en mettant l'un de ses pôles à la terre ; il en est de même avec une bobine de Ruhmkorff ou n'importe quel transformateur de haute tension, si l'on redresse le courant par un moyen quelconque. L'électrisation (due au glissement) des courroies en cuir ordinaire peut être démontrée à une distance de 1<sup>m</sup> où plus de la courroie en mouvement. Il en est de même avec les machines quelconques dont des organes en mouvement sont constitués par des substances isolantes, telles qu'il y en a dans l'industrie textile, par exemple.

Enfin, la démonstration réussit très bien à quelques décimètres de distance avec du papier sec frotté entre les doigts ou avec des fibres textiles en les étirant. La soie et la laine accusent ainsi une forte électrisation.

En entrant avec l'appareil dans une de ces usines, l'aiguille dévie instantanément à une distance de plus de 1<sup>m</sup> de l'endroit où a lieu l'opération.

*Indications en fonction des conditions.* — En chargeant une plaque métallique D d'un diamètre de 160<sup>mm</sup> à différents potentiels provenant d'une source constante (accumulateurs) et en variant la distance entre ce plateau et l'écran du récepteur, on obtient les indications suivantes de l'électromètre :

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 768.

(<sup>2</sup>) Construit par la Société d'Appareils de Mesures.

Potentiel (positif) du plateau D = 950 volts.		Distance entre le plateau D et Ra = 30 <sup>cm</sup> .	
Distance entre D et Ra.	Voltage indiqué par l'électromètre.	Potentiel positif du plateau D.	Voltage indiqué par l'électromètre.
15 <sup>cm</sup>	705 <sup>volts</sup>	950 <sup>volts</sup>	315 <sup>volts</sup>
20	500	750	255
25	380	550	195
30	315	350	130
35	275	150	50
40	250		
1,00	45		

On voit que dans ces conditions, à 1<sup>m</sup> de distance, on obtient encore environ  $\frac{1}{20}$  du voltage du corps observé.

En variant les dimensions du plateau D, les indications changent. Ainsi, le plateau étant chargé à 750 volts, à une distance de 25<sup>cm</sup> l'électromètre indique 300 volts si le plateau D a un diamètre de 160<sup>mm</sup>. Cette valeur tombe à 240 volts si le diamètre du plateau D est réduit à 94<sup>mm</sup>. Ou bien, à 30<sup>cm</sup> de distance, dans les mêmes conditions avec le grand plateau D, on obtient 255 volts, alors que, dans le cas du petit plateau, l'indication tombe à 200 volts.

Les indications sont d'une exactitude relative surprenante : elles peuvent être répétées avec une précision de 2 pour 100. Les valeurs ci-dessus ont été obtenues avec 0<sup>mg</sup>,1 de bromure de radium disposé sur un écran de 48<sup>mm</sup>. Cette quantité suffit pour obtenir l'équilibre en 2 secondes environ, même lorsque les distances sont relativement grandes (100<sup>cm</sup>). L'aiguille de l'électromètre est complètement amortie.

En couvrant le récepteur par une feuille mince absorbant complètement les rayons  $\alpha$ , les indications ne subissent presque aucun changement appréciable. Donc, l'effet est dû presque exclusivement aux rayons  $\beta$  et  $\gamma$ .

*Applications.* — La méthode ci-dessus s'applique avantageusement à la mesure des hautes tensions, en rendant possible celle-ci à distance, sans contact aucun avec le conducteur. Des mesures peuvent donc se faire sur les lignes aériennes, sans les toucher. Le dispositif permet, en outre, de constater des fuites électriques quelconques.

Enfin, cette méthode permet d'effectuer des mesures d'électrisation sur les isolants et sur les corps tournants avec lesquels un contact électrique ne pourrait pas être établi.



ÉLECTRICITÉ. — *Sur une nouvelle forme de vent électrique.*

Note de M. S. RATNER, présentée par M. E. Bouty.

Le phénomène connu du vent électrique n'avait été observé jusqu'ici qu'en cas de décharge disruptive. On admet généralement que, dans un champ très intense, une forte ionisation par choc se produit et que le passage des ions, formés à travers un gaz, est accompagné d'une force exercée sur celui-ci. Chattock <sup>(1)</sup> a étudié ce phénomène dans le cas de la décharge disruptive entre une pointe aiguë et un plan métallique.

Quelques effets bizarres, observés au cours d'un travail sur le recul des atomes radioactifs, nous ont conduit à déceler le même phénomène dans tous les cas où un champ électrique agit sur un gaz ionisé.

Supposons que l'air est ionisé entre deux plateaux A et B (*fig. 1*) d'un condensateur et que la densité d'ionisation n'est pas uniforme, diminuant du plateau A (chargé, négativement par exemple) au plateau B. Comme l'ionisation est plus forte au voisinage du plateau A, la plupart des ions positifs formés sont absorbés presque immédiatement par ce plateau et se déplacent d'une longueur très petite, par rapport à la distance, jusqu'au plateau B, parcourue par les ions négatifs. La force exercée sur les gaz, par les ions négatifs vers le plateau B, sera donc supérieure à celle produite par les ions positifs vers le plateau A, et un courant d'air s'établira entre les plateaux dans la direction où la densité d'ionisation va en diminuant.

La différence de mobilités des ions positifs et négatifs fait supposer que cet entraînement d'air peut se produire même en cas d'ionisation homogène.

Ce courant d'air peut être mis en évidence au moyen d'un dispositif très simple.

Deux plateaux parallèles A et B (*fig. 1*) en laiton, dont on peut varier la distance, sont verticalement montés sur une planche. Le plateau B, percé d'un trou dans lequel un tube métallique *d* est fixé, est relié au sol. Le plateau A, isolé de la planche, peut être porté à des potentiels différents et est muni d'un petit ressort qui permet de fixer en son centre une plaque métallique *p* couverte d'une couche de radioactivité induite. Du côté extérieur du plateau B, en face du tube *d*, se trouve une palette légère en aluminium qui est mise au sol par sa suspension en fil métallique. Le plateau B étant plus grand que le plateau A et la longueur du tube *d* grande par rapport à son diamètre, la palette est bien protégée contre l'influence du champ entre les plateaux. Quand on charge le plateau A, l'air entraîné par les ions vers le plateau B passe par inertie à

---

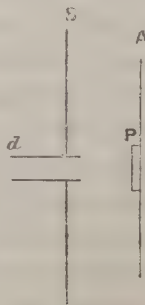
(<sup>1</sup>) A.-P. CHATTOCK, *Phil. Mag.*, t. XLVIII, 1899, p. 401.

traverse le tube  $d$  et frappe la palette en lui imprimant une déviation qui peut être mesurée au moyen d'un miroir fixé sur la tige portant la palette.

Voici quelques résultats obtenus avec cet appareil :

1° La force exercée sur la palette paraît être assez considérable. Une ionisation de l'ordre de  $10^{-10}$  ampère suffit pour lui faire subir (si elle est munie d'une suspension assez sensible) une déviation appréciable. Dans le cas d'une ionisation forte et d'un champ intense, sa suspension fine doit être remplacée par un fil en cuivre de  $0^{\text{mm}},1$  de diamètre.

2° La force exercée par les ions positifs est supérieure à celle exercée



par les ions négatifs, et la différence entre ces deux forces est d'autant plus grande que la distance entre les plateaux est plus petite.

3° La force exercée sur la palette est grossièrement proportionnelle à l'ionisation et à la distance entre les plateaux.

4° La force exercée par les ions est une fonction assez compliquée de l'intensité du champ entre les plateaux. Quand le champ est comparative-ment faible, la déviation de la palette est proportionnelle à l'intensité du champ, puis, pour une certaine valeur du champ, la déviation atteint un maximum et diminue lentement avec l'intensité du champ. Quand la distance entre les plateaux est de quelques millimètres et le plateau A chargé négativement on observe même une déviation négative de la palette, ce qui correspond à une dépression entre les plateaux et à un courant d'air de sens contraire. En l'absence de la source ionisante les mêmes conditions ne provoquent aucun déplacement de l'image sur l'échelle, ce qui montre que cette déviation négative n'est pas due à l'influence du champ. La discussion de ces résultats sera donnée ailleurs.

Le phénomène d'entraînement de gaz par les ions doit se produire partout où un gaz ionisé est soumis à l'action du champ électrique,

c'est-à-dire dans toutes les mesures radioactives. Les résultats de ces mesures sont-ils influencés par ce phénomène ? Comme presque toutes ces mesures ne sont effectuées qu'avec un champ assez élevé pour assurer la saturation, la vitesse des ions dans ces cas est donc trop grande pour être influencée par le courant d'air dans la chambre d'ionisation. Mais il y a un domaine de recherches où ce phénomène peut jouer un rôle prédominant : ce sont les recherches sur les projections radioactives. On sait que les atomes actifs soumis au recul sont sujets, pour des raisons encore mal élucidées, à une recombinaison beaucoup plus intense que les ions gazeux ordinaires. Une fois déchargés, ces atomes ne suivent plus le champ et sont entièrement entraînés par le courant d'air. Les difficultés signalées par L. Wertenstein <sup>(1)</sup> et A.-B. Wood <sup>(2)</sup> dans leurs travaux sur le parcours des projections radioactives sont sans doute de cette nature.

Les phénomènes bizarres du mouvement de radium dans un champ électrique observés par Joly <sup>(3)</sup> sont facilement expliqués par le phénomène décrit dans cette Note.

PHOTOCIMIE. — *Influence de la liaison éthylénique et des groupes carbonyl et carboxyl sur l'absorption des rayons ultraviolets.* Note de MM. JEAN BIELECKI et VICTOR HENRI, présentée par M. A. Dastre.

Étant donné que l'activité chimique d'un corps est augmentée lorsque la molécule contient plusieurs liaisons non saturées et que cette augmentation est particulièrement intense lorsque ces liaisons se trouvent en position conjuguée; étant donné de plus que l'existence de liaisons non saturées dans une molécule provoque très souvent des transpositions intramoléculaires désignées sous les noms de *tautomérie*, de *desmotropie*, etc., il est important d'étudier comment s'influencent mutuellement deux ou plusieurs liaisons non saturées au point de vue de l'absorption des rayons ultraviolets; cette étude permettra en effet de déterminer la constitution chimique de différents cas de tautomérie et, de plus, de rattacher l'absorption des rayons ultraviolets de la réactivité chimique des corps.

Nous avons montré dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. 157,

---

(1) WERTENSTEIN, *Thèse*. Paris, 1913.

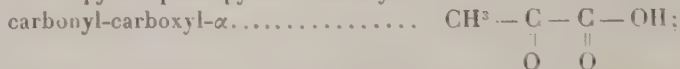
(2) A.-B. WOOD, *Phil. Mag.*, octobre 1913, p. 586.

(3) JOLY, *Phil. Mag.*, t. VII, 1904, p. 303. Voir aussi RUTHERFORD, *Radioactives substances*. 1913, p. 326.

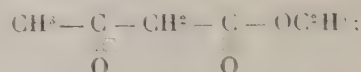


p. 372), relative à l'absorption par des acides non saturés que la liaison éthylénique et le carboxyl s'exaltent mutuellement d'autant plus qu'ils se trouvent plus rapprochés dans la molécule. Nous présentons maintenant les principaux résultats sur l'absorption par des corps contenant, soit un carboxyl et un carbonyle, soit un carbonyle et une liaison éthylénique. Voici la liste des corps étudiés :

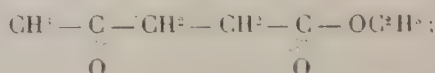
1° Acide pyruvique et pyruvate d'éthyle :



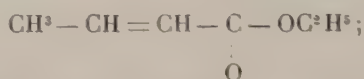
2° Acétylacétate d'éthyle : carbonyl-carboxyl  $\beta$ .....



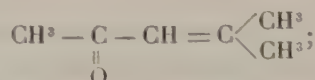
3° Lévulate d'éthyle : carbonyl-carboxyl  $\gamma$ .....



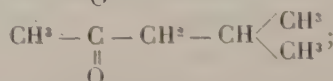
4° Crotonate d'éthyle : liaison éthylénique-carboxyl  $\alpha$ .....



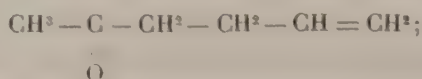
5° Oxyde de mésityle : carbonyl-1. éthylénique  $\alpha$ .....



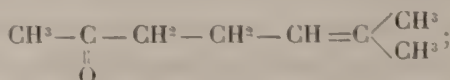
6° Méthylisobutylcétone.....



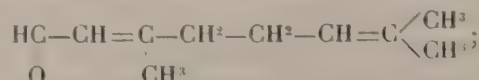
7° Allylacétone : carbonyl-1. éthylénique  $\gamma$ .....



8° Méthylhepténone nat. : carbonyl-1. éthylénique  $\gamma$ .....



9° Citral : carbonyl-1. éthyléniques  $\alpha$  et  $\varepsilon$ .



10° Phorone : carbonyl-2-1. éthyléniques  $\alpha$



Nous présentons les résultats sous forme de courbes d'absorption obtenues en portant en abscisses les fréquences et en ordonnées les logarithmes des constantes d'absorption moléculaires  $\varepsilon$ , calculées d'après la formule

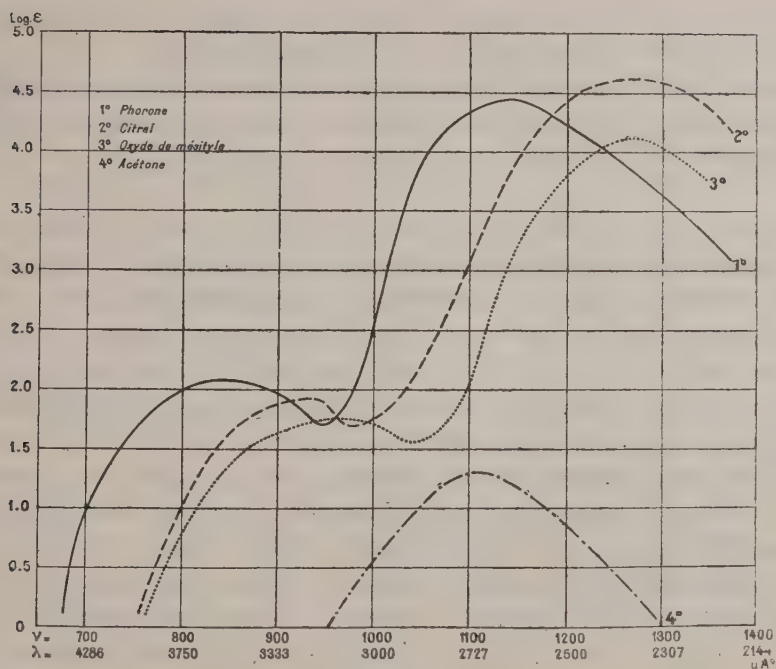


Fig. 1.

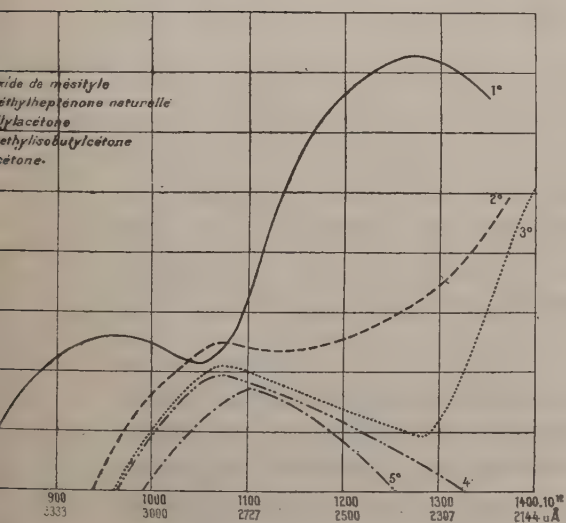


Fig. 2.

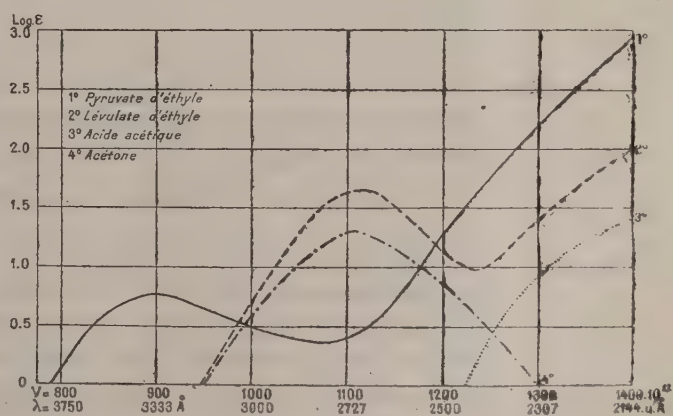


Fig. 3.

$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$  ( $c$ , concentration moléculaire;  $d$ , épaisseur en centimètres). Toutes ces courbes se rapportent aux solutions alcooliques.

L'étude de l'acétylacétate comportant une discussion spéciale relative à l'influence de la concentration, du solvant et de sa constitution sera faite séparément.

*Résultats.* — 1° La bande caractéristique du carbonyl (qu'on trouve par exemple pour l'acétone) est influencée par l'existence d'un carboxyl dans la molécule. Lorsque ce dernier est en position conjuguée, la bande du carbonyl est déplacée de 600 U.Å. vers le rouge. Lorsque le carboxyl est en position  $\gamma$ , il provoque seulement une augmentation de l'absorption sans déplacer la position de la bande; on observe donc seulement un effet *hyperchrome*, d'après la nomenclature d'Urbain.

2° La bande caractéristique du carbonyl est influencée par la présence dans la molécule d'une liaison éthylénique. Lorsque cette liaison est éloignée du carbonyl, on n'observe qu'un effet d'exaltation de l'absorption sans déplacement (*hyperchromie*). Lorsque la liaison éthylénique est en position conjuguée, elle provoque surtout un déplacement de la bande vers le rouge (*hypsochromie*). Dans ce dernier cas, on voit apparaître dans l'extrême ultraviolet, vers  $\lambda = 2350$ , une nouvelle bande très forte qu'on doit attribuer à la liaison éthylénique. Si la liaison éthylénique existe seule, cette bande se trouve probablement dans la région ultraviolette de  $\lambda < 2144$ .

3° Lorsque la molécule contient un carbonyl et deux liaisons éthyléniques qui se trouvent, soit l'une seulement en position conjuguée (citral), soit les deux (phorone), la bande du carbonyl est déplacée vers le rouge de 400 U.Å. dans le citral, de 800 U.Å. dans la phorone; la bande de la liaison éthylénique occupe dans le premier cas la même place que dans l'oxyde de mésityle ( $\lambda = 2350$ ), elle est seulement renforcée; dans le second cas, elle est déplacée vers le rouge de 300 U.Å. ( $\lambda = 2640$ ).

*CONCLUSION GÉNÉRALE.* — *Lorsqu'une molécule contient deux chromophores, ils s'influencent mutuellement; si les chromophores ne sont pas trop rapprochés dans la molécule, il en résulte surtout un effet d'exaltation de l'absorption; c'est un effet hyperchrome. Si les deux chromophores sont voisins, en position conjuguée, il y a en plus déplacement des bandes caractéristiques de chaque chromophore vers le rouge; c'est un effet hypsochrome.*



RADIOACTIVITÉ. — *Décomposition du gaz ammoniac sous l'action de l'émanation du radium et influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements des corps radioactifs.* Note de M. **EUGÈNE WOURTZEL**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Note récente <sup>(1)</sup>, j'ai communiqué les résultats de mes expériences sur la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'émanation du radium. Au cours de ces recherches, j'ai constaté que la quantité d'hydrogène sulfuré décomposé diminue lorsque la température augmente, toutes les autres conditions de l'expérience restant les mêmes.

Il serait intéressant de mettre en évidence l'influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements des corps radioactifs, mais les expériences que j'ai effectuées sur  $\text{H}^2\text{S}$  ne donnent pas d'indications définitives à ce sujet. Au cours de la décomposition du gaz  $\text{H}^2\text{S}$ , le soufre se dégage sous la forme d'un brouillard très divisé, qui flotte dans l'atmosphère du gaz avant de se déposer sur les parois. Ainsi trois hypothèses peuvent être envisagées :

1° L'effet chimique, produit par le rayonnement, diminue lorsque la température augmente.

2° Grâce à la division extrême du soufre dégagé, la recombinaison spontanée du soufre et de l'hydrogène se produit déjà aux températures auxquelles j'ai opéré. L'effet chimique produit par le rayonnement n'est pas altéré par élévation de la température et la diminution de la quantité du gaz  $\text{H}^2\text{S}$  décomposé est due à la recombinaison plus intense entre le soufre et l'hydrogène.

3° La recombinaison du soufre avec l'hydrogène se produit sous l'influence de l'émanation. Dans les deux cas, l'effet chimique produit par le rayonnement augmente avec la température, mais l'élévation de la température est plus favorable pour la recombinaison que pour la décomposition.

La question étant compliquée dans le cas du gaz  $\text{H}^2\text{S}$ , il m'a semblé intéressant d'entreprendre l'étude d'une réaction pratiquement irréversible et dans un système gazeux homogène. Telle est la décomposition de l'ammoniac en azote et hydrogène produite par le rayonnement de l'émanation

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 929.

du radium. L'étude de cette réaction a déjà été entreprise par Ramsay et Cameron et par Usher.

Les propriétés physiques des corps  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  m'ont permis d'appliquer à l'étude de cette réaction le même dispositif expérimental, que j'ai employé au cours de mes recherches sur l'hydrogène sulfuré.

J'ai réuni les résultats obtenus dans les Tableaux suivants où j'ai désigné par  $T$  la durée de chaque expérience, par  $v$  le volume en centimètres cubes du mélange azote-hydrogène à  $0^\circ$  et  $760^{\text{mm}}$ , par  $p$  la pression en atmosphères du gaz  $\text{NH}_3$  dans les récipients à réaction, par  $q$  la fraction de l'émanation détruite.

*Ballon n° 1.*

Capacité :  $43^{\text{cm}^3}$ , 59; rayon :  $2^{\text{cm}}$ , 170;  $E_m = 0,0680$  Curie.

N° de l'expérience.	T.	$v$ .	$q$ .	$\frac{v}{q}$ .	$p$ .	$\left(\frac{v}{q}\right)'$ .	Température.
1.....	19,25	1,970	0,1345	14,65	2,344	29,99	ambiante
2.....	26,0	2,266	0,1533	14,78	2,319	30,57	»
3.....	25,0	4,768	0,1217	37,54	2,280	79,18	220°
4.....	16,85	2,992	0,0702	42,48	2,241	91,26	»
5.....	30,85	1,473	0,1058	13,82	2,212	30,19	ambiante
6.....	20,85	0,842	0,0618	13,59	2,199	29,87	»
7.....	26,45	1,763	0,0635	27,76	2,184	61,61	108°

Expériences 1, 2, 5, 6 : moyenne..... 30,15

*Ballon n° 2.*

Capacité :  $41^{\text{cm}^3}$ ; rayon :  $2^{\text{cm}}$ , 126.

Température ambiante.

N° de l'expérience.	T.	$v$ .	$q$ .	$\frac{v}{q}$ .	$\frac{v}{q}$ corr.	$p$ .	$\frac{v'}{q'}$ .
1.....	19,75	2,160	0,1377	15,68	15,68	2,498	30,65
2.....	25,85	2,332	0,1519	15,35	15,35	2,470	30,23
3.....	27,15	2,049	0,1316	15,60	15,60	2,453	31,02
4.....	14,60	1,323	0,0600	22,05	22,87	4,949	30,26
5.....	31,15	2,368	0,1050	22,55	23,37	4,927	31,29
6.....	20,85	1,452	0,0618	23,40	24,28	7,420	29,42

Expériences 1, 2, 3, 4, 5 : moyenne..... 30,65

L'analyse des gaz nous a montré que le mélange correspond à la constitution  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ .

De l'examen de ces chiffres on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'ammoniac est décomposé par l'émanation en azote et en hydrogène sans qu'une autre réaction ait lieu.

2° La quantité de gaz dégagé par unité de rayonnement détruite augmente avec la pression, mais tend vers une certaine limite. Il faut donc attribuer l'influence de la pression à la variation de la partie du rayonnement réellement absorbé par le gaz. On n'a à attribuer à la pression aucune autre influence, au moins dans les limites de précision de mes expériences et dans les intervalles des pressions dans lesquelles j'ai opéré.

Pour  $p = \infty$  l'absorption devient complète. Les expériences faites avec le ballon 2 m'ont permis d'établir une formule d'extrapolation pour calculer le nombre de centimètres cubes dégagés par absorption totale du rayonnement dans les deux ballons, en tenant compte de la différence de leur capacité  $\left(\frac{v}{q}\right)'$ .

3° La quantité d'ammoniac, décomposé par un curie d'émanation intégralement absorbé dans le gaz à la température ambiante est de  $\frac{30,15}{2 \times 0,0680} = 221,7$  pour le ballon n° 1, et de  $\frac{30,65}{2 \times 0,0707} = 216,7$  pour le ballon n° 2. Cette valeur est trois fois plus grande que celle trouvée par Usher, mais *plus de cinq fois plus petite* que celle que j'ai trouvée pour l'hydrogène sulfuré.

4° L'élévation de la température *favorise* la destruction de l'ammoniac. Ainsi le nombre de centimètres cubes d'ammoniac détruits par unité de rayonnement est à peu près double à 108° et plus que triple à 220°.

L'influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements radioactifs est ainsi mise en évidence. Ainsi l'hypothèse 3° semble donner la meilleure interprétation aux résultats trouvés au cours de mes expériences sur l'hydrogène sulfuré.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Expériences sur l'absorption des gaz par la houille.*

Note de M. F. LEPRINCE-RINGUET, présentée par M. H. Le Chatelier.

Ces expériences ont été entreprises en vue d'étudier si les gaz de la houille peuvent être absorbés par le charbon dans une mesure susceptible de rendre compte de leur dégagement normal ou instantané dans les travaux de mines.



Les expériences que j'ai effectuées ont été poursuivies à Alais pendant toute l'année 1902, et à la station d'essais de Liévin, gracieusement mise à ma disposition, de juillet à novembre 1908. Elles ont porté sur les matériaux suivants :

Charbon.	Classement pour 100 par les tamis de			Matières volatiles.	Cendres.	Densité.
	40.	60.	200.			
1902.						
Fontanes, C. de 10 <sup>m</sup> , provenant du dégagement instantané du 18 décembre 1901.....	9,5	29	61,5	8,1	8,2	1,42
Molières, C. Saint-Pierre, pilonné.	27,5	38	24,5	13,5	5,3	1,37
1908.						
Liévin, pilonné à la station d'es- sais .....	»	1,5	98,5	28,1	5,6	1,332

Les densités ont été prises sur la poudre desséchée par la méthode du flacon dans l'alcool. En réalité, pour calculer rigoureusement le volume occupé par le charbon, il faudrait tenir compte de l'air absorbé à la pression atmosphérique dans la pesée du charbon sec. La correction en volume, de l'ordre de + 0,2 pour 1000, peut être négligée.

Les gaz expérimentés ont été en 1902 du formène artificiel, de l'acide carbonique et de l'oxygène du commerce; en 1908, de l'air, du grisou naturel de Liévin desséchés et de l'acide carbonique du commerce. Voici quelques analyses du grisou employé :

	9 septembre 1908. Pour 100.	19 octobre 1908. Pour 100.
CH <sup>4</sup> .....	61,5	89
O <sup>2</sup> .....	6,75	1,2
Az <sup>2</sup> .....	31,45	9,2
CO <sup>2</sup> .....	0,3	0,6

Les expériences ont été faites au-dessous et au-dessus de l'atmosphère. Au-dessous de l'atmosphère (1908) par deux méthodes : l'une (a) en opérant sur un poids de quelques grammes de charbon placé dans une éprouvette sur le mercure; après avoir fait le vide, on introduisait des quantités de gaz déterminées et l'on suivait la marche des pressions. L'autre (b) en opérant sur deux flacons dont l'un contenait plusieurs centaines de grammes de charbon et dont l'autre servait de réservoir à gaz. L'un et l'autre étaient munis de tubes barométriques, ils pouvaient être reliés entre eux et à une trompe à eau. Au-dessus de l'atmosphère (c), on s'est servi

d'une bombe calorimétrique, remplie du charbon à essayer (400<sup>g</sup> à 500<sup>g</sup>); le gaz était introduit, soit directement par les tubes à gaz comprimés, soit par l'intermédiaire d'un compresseur.

Les Tables d'Amagat relatives à l'acide carbonique ont servi à rectifier les manomètres employés en dosant par l'accroissement de poids de la bombe les quantités de gaz introduites dans la bombe vide de charbon; des mesures analogues, en poids ou en volume selon le cas, avec les gaz employés et l'acide carbonique liquide, ont permis de déterminer leur poids spécifique dans les conditions des expériences, de manière à éliminer autant que possible les causes d'erreur dues à leur humidité et à leurs impuretés.

Pour le grisou, dont la composition ne pouvait être maintenue constante, j'ai calculé la loi de compressibilité en m'appuyant sur les Tables d'Amagat : ses expériences sur les gaz de l'air montrent en effet que chaque gaz agit comme s'il occupait seul sous la pression totale une portion correspondante de l'enceinte.

Les résultats obtenus, tout en indiquant une absorption beaucoup moins considérable, concordent comme allure avec ceux obtenus par Joulin et d'autres expérimentateurs avec le charbon de bois, c'est-à-dire : existence d'un état d'équilibre pour une pression et une température données; décroissance rapide de l'absorption quand la température s'élève; augmentation avec la pression, rapide d'abord, puis de plus en plus lente et paraissant tendre vers une limite. Ce phénomène est lent. Avec le grisou en dessous de l'atmosphère, dans une capacité d'environ 300<sup>cm</sup><sup>3</sup>, il n'est pas terminé en 24 heures; pour l'acide carbonique au-dessus de l'atmosphère, dans 600<sup>cm</sup><sup>3</sup>, la lenteur est encore bien plus considérable, et c'est sur une semaine qu'il faut compter pour avoir un résultat approché, aussi bien à l'absorption qu'au dégagement. Enfin, lorsque plusieurs gaz sont mélangés, ou lorsqu'on passe d'un gaz à un autre, le phénomène paraît être encore plus lent, à moins qu'il ne soit incomplet.

Le dégagement du gaz, et notamment de l'acide carbonique, se fait par bouffées qui ressemblent à de petites explosions, même lorsque le phénomène est rendu extrêmement lent, ce qui oblige à des précautions spéciales.

Le passage de l'acide carbonique à l'état liquide n'est accompagné que par une augmentation relativement faible de la quantité absorbée, si on la compare à la variation correspondante du poids spécifique.

Les charbons employés présentaient de grandes différences comme composition et aussi comme grosseur de grain. Malgré ces écarts, les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur.

Le Tableau suivant en indique le résumé :

*Absorptions en m<sup>3</sup> à 0° et 760<sup>mm</sup> par tonne de houille.*

Pressions (atmosphères absolues).....		0,25.	0,5.	1.	10.	20.	40.	60.	80.
Gaz.	Houille.	Mode opératoire.	Température.						
Air.....	Liévin	<i>b</i>	20°	»	»	0,7	»	»	»
Oxygène....	Fontanes	<i>c</i>	18-20	»	»	»	»	9	12
Grisou	61,5%.	Liévin	<i>a</i>	30	»	»	»	»	10,5
	»	»	<i>a</i>	18	0,75	1,5	3	»	»
	89%...	»	<i>b</i>	50	»	»	0,5	»	»
	»	»	<i>b</i>	16	0,5	1	1,9	»	»
	82%...	»	<i>c</i>	18	»	»	»	»	11,5
	90%...	Molières	<i>c</i>	16	»	»	»	5,8	7,4
Acide carbonique.	»	Liévin	<i>a</i>	18	5,6	6,6	7,2	»	»
	»	Fontanes	<i>c</i>	27	»	»	»	»	»
	»	»	<i>c</i>	18	»	»	5,5	20	23
	»	»	<i>c</i>	0	»	»	7,5	»	»
	»	Molières	<i>c</i>	18	»	»	»	»	31
	»	»	<i>c</i>	0	»	»	»	»	52 liq.

Ces résultats, sans être définitifs, répondent bien, en ce qui concerne l'acide carbonique, aux estimations de gaz qui ont pu être faites lors des dégagements instantanés et aux déterminations des retours d'air dans les mines qui en dégagent le plus; mais en ce qui concerne le grisou ils ne paraissent pas suffire à expliquer l'importance du dégagement dans les mines très grisouteuses.

CHIMIE MINÉRALE. — *Bromuration du manganèse en milieu étheré.*

Note de MM. F. DUCELLIEZ et A. RAYNAUD, présentée par M. A. Haller.

Le mode opératoire consiste à placer le métal finement porphyrisé au-dessous d'une couche d'éther sulfurique anhydre et d'y ajouter ensuite l'halogène bien desséché. Le ballon est ensuite placé au bain-marie, avec un réfrigérant ascendant terminé par des colonnes desséchantes. Ce procédé a permis à l'un de nous d'obtenir l'iodure de manganèse anhydre <sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) F. DUCELLIEZ, *Bull. Soc. chim. de France*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 815.



I. Dans les mêmes conditions (<sup>1</sup>), en opérant avec une quantité de brome calculée pour la formation du composé  $\text{MnBr}^2$ , on remarque :

1° Que l'éther, d'abord fortement coloré en rouge, se décolore peu à peu, le brome se fixant sur le manganèse;

2° Qu'il se forme au fond du récipient une substance jaune orangé, semi-fluide.

Mise sous cloche en présence d'acide sulfurique, cette substance perd rapidement l'excès d'éther qu'elle contient. L'analyse de ce corps, alors bien cristallisé en aiguilles satinées transparentes, nous a fourni les nombres suivants : Mn 19,57; Br 55,89; oxyde d'éthyle par différence 24,54, et correspond par conséquent à la formule



Ce composé fume à l'air; il est très déliquescent. Chauffé, il libère la molécule d'éther (<sup>2</sup>) qu'il contient et donne alors  $\text{MnBr}^2$  anhydre, blanc, pulvérulent.

On obtient le même mode de décomposition dès la température ordinaire en abandonnant le corps en présence d'acide sulfurique pendant une quinzaine de jours.

L'attaque du manganèse à cette température est liée à la présence de l'éther. Nous avons, en effet, constaté que le brome et le manganèse secs ne s'unissent pas directement à la température ordinaire. La présence du sulfure de carbone, du benzène, ne provoque pas la réaction (ce dernier corps est cependant bromuré).

II. Si dans l'expérience précédente, on augmente dans de fortes proportions la quantité de brome, le composé  $\text{MnBr}^2, (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$  se dissout peu à peu, puis après repos, le liquide se sépare en deux couches (<sup>3</sup>).

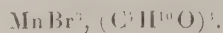
La plus dense, facile à séparer par décantation, est rouge grenat. Chauffée avec précaution, elle libère l'éther en excès et fournit un corps solide. Vers 65°-70°, l'éther étant complètement éliminé, nous avons obtenu une substance jaune orangé, donnant à l'analyse : Mn 10,8; Br 47,1; oxyde

(<sup>1</sup>) Le manganèse employé a été préparé suivant les indications de M. Arrivant (*Thèse*, Bordeaux, 1907).

(<sup>2</sup>) Nous avons condensé un poids d'éther correspondant bien à la formule indiquée.

(<sup>3</sup>) Dans des expériences déjà anciennes, faites dans des conditions analogues, Nicklès avait observé cette séparation en deux couches (*Comptes rendus*, t. 60, p. 479).

d'éthyle par différence 42,1; ce qui nous a conduits à lui attribuer la formule



Ce corps est soluble dans l'eau; il se décompose au-dessus de 100° en libérant son constituant volatil et en fournissant en même temps des fumées abondantes d'acide bromhydrique.

Nous avons donc obtenu  $\text{MnBr}^2$  anhydre et deux combinaisons étherées, dans lesquelles le manganèse est à deux degrés de bromuration, correspondant aux sels manganeux et manganiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Perfectionnement dans la préparation de quelques métaux purs.* Note de MAURICE BILLY, présentée par M. A. Haller.

Depuis longtemps on prépare des métaux réfractaires en réduisant leurs chlorures par l'hydrogène ou par le sodium.

La haute température exigée quand on emploie l'hydrogène, la grande difficulté d'employer du sodium sans oxydation et l'attaque des appareils ont toujours été la cause des impuretés introduites dans le métal.

Ainsi, pour préparer le métal le plus réfractaire, le titane, on s'est arrêté à la méthode de Petterson et Nilson <sup>(1)</sup>, améliorée récemment par Hunter <sup>(2)</sup>, et qui consiste à chauffer au *rouge sombre* du chlorure de titane liquide, en présence de sodium, dans une bombe en acier, vissée et serrée; la réaction est d'une extrême violence, le métal est presque pur. Il ne semble pas qu'on ait cherché particulièrement l'absence totale de fer, qui à vrai dire ne gêne nullement en petite quantité dans la plupart des expériences; il n'en est pas de même pour les études de perméabilité magnétique, où une trace de fer est très perturbatrice.

Dans le but d'obtenir des métaux parfaitement exempts de *fer*, de silicium, d'oxygène, j'ai pensé que l'hydrure de sodium <sup>(3)</sup> pourrait provoquer la réduction complète des chlorures au voisinage de 400° (température de formation) et éviterait l'introduction de tout élément étranger.

C'est ce que l'expérience a confirmé



Dans ces conditions, tous les inconvénients des hautes températures et des

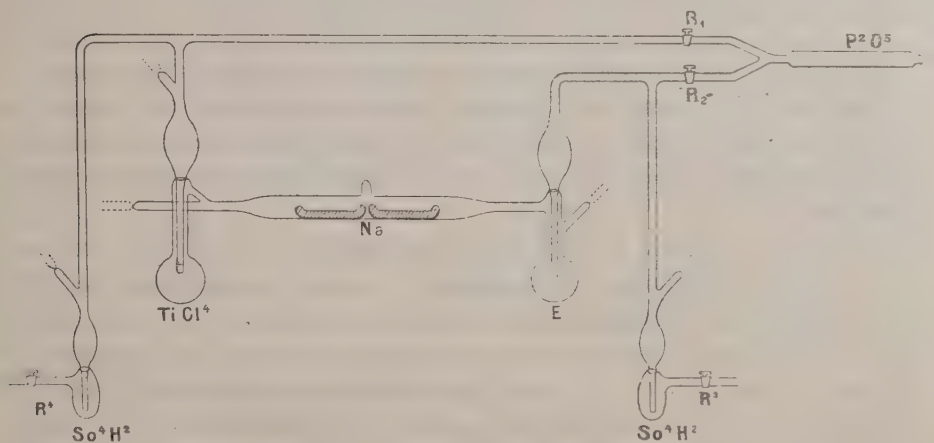
<sup>(1)</sup> NILSON et PETTERSON, *An. Ph. Chem. Pogg.*, 2<sup>e</sup> série, t. IV, 1878, p. 566.

<sup>(2)</sup> HUNTER, *Am. chem. Soc.*, t. XXXII, 1910, p. 330.

<sup>(3)</sup> MOISSAN, *Comptes rendus*, t. 134, 1902, p. 18, et t. 136, 1903, p. 591.

réactions violentes sont évités; les opérations sont faites dans des appareils en verre fusible. Pour réaliser cette préparation avec le moins de difficulté possible, j'ai construit un appareil en verre de Thuringe où chaque partie est facile à souder à la suivante, dont le montage et la conduite seront développés dans un Mémoire spécial.

L'examen du schéma indique les avantages de l'appareil :



Le courant d'hydrogène qui traversera le tube chauffé est réversible grâce à un jeu de quatre robinets, la protection du sodium est assurée par un *enduit de chlorure de sodium* fondu épais de 10<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup> recouvrant l'intérieur des nacelles en porcelaine.

L'appareil entièrement monté avec les parties tangentes au pointillé ouvertes, on sèche à chaud par un courant d'anhydride carbonique, puis, après refroidissement, on introduit successivement : l'acide sulfurique qui forme deux soupapes étanches aux extrémités de l'appareil ; le sodium qu'on fait couler par petites gouttes parfaitement inoxydé sur toute la longueur des nacelles ; puis on ajoute le chlorure pur *sans fer* ( $\text{TiCl}_4$ ) dans le ballon de gauche. Chaque fois qu'on a introduit une nouvelle substance on ferme au chalumeau la tubulure correspondante. Le remplissage terminé, on déplace  $\text{CO}_2$  par  $\text{H}_2$  ; quand l'appareil est plein d'hydrogène on chauffe lentement le tube contenant les nacelles vers 400° à 420° à l'aide d'un bain d'air, une partie de la chaleur est conduite près des ballons à l'aide d'une gouttière en cuivre qui supporte le tube chauffé afin que la dénivellation de température soit graduelle. L'hydruide de sodium se forme lentement, le métal se recouvre d'un dépôt blanc ; après quelques heures de chauffage on change le sens du courant en fermant  $\text{R}_2\text{R}_4$  et ouvrant  $\text{R}_1\text{R}_3$ , on accélère alors la vitesse du courant d'hydrogène et l'on chauffe le chlorure à l'ébullition : il se produit bientôt une réaction dans les nacelles avec élévation de température allant jusqu'à l'incandescence ; le chlorure qui n'a pas réagi va se condenser dans le ballon froid. Une partie du chlorure se trouve réduit (en  $\text{TiCl}_3$  et  $\text{TiCl}_2$ ) par l'hydrogène à la suite du dégagement de chaleur.



Si l'on veut récupérer toute trace de chlorure entraîné par l'hydrogène, on placera, entre le ballon à distiller et la soupape sulfurique, un tube en U refroidi par l'anhydride carbonique et l'acétone.

L'opération est terminée lorsqu'il n'y a plus d'élévation de température par le passage des vapeurs de chlorure. On laisse refroidir sous pression d'hydrogène, on coupe les deux extrémités du tube contenant les nacelles, on sépare le revêtement de celles-ci (NaCl) où le produit de la réaction se trouve incrusté, et on le traite successivement par l'alcool, l'acide chlorhydrique à 10 pour 100 et l'eau pure; on obtient finalement le métal titane en poudre cristalline grise exempte de toute impureté.

Les rendements diffèrent suivant la manière de conduire l'opération; j'ai obtenu jusqu'à 50 pour 100 de métal rigoureusement pur par rapport au sodium employé, 10 pour 100 par rapport au tétrachlorure employé; ce qui a pu être en contact avec le verre ou la porcelaine est exclu du traitement final.

L'analyse qualitative a été faite tout particulièrement pour la recherche des traces de fer. Dans ce but la solution de titane, au maximum, est additionnée d'acide chlorhydrique concentré et d'éther; après agitation, l'éther est décanté et mis en présence de quelques gouttes de sulfocyanure de sodium à 10 pour 100, le  $\frac{1}{10000}$  de milligramme de fer donnerait à l'éther une coloration rose très nette. Par cette extraction préalable du fer à l'éther avant l'action du sulfocyanure, j'ai décuplé la sensibilité de la méthode habituelle. Ce titane ne contient pas trace de fer.

L'analyse quantitative est faite par dissolution du métal au bain-marie dans l'acide chlorhydrique bromé, la liqueur étendue est précipitée par l'ammoniaque et portée à l'ébullition; j'ai remarqué que l'acide chlorhydrique pur, sans oxydant, donne des chiffres d'acide titanique beaucoup plus faibles, observation qui sera approfondie ultérieurement :

Ti... 244<sup>mg</sup>      TiO<sup>2</sup> obtenu... 405<sup>mg</sup>,5      calculé... 406<sup>mg</sup>,3

Cette expérience s'applique entièrement au tétrachlorure de vanadium qui a donné les mêmes résultats à la même température; la précaution finale à prendre, c'est de sécher le métal dans un courant de CO<sup>2</sup>, car il s'enflamme spontanément à l'étuve à 100° en présence de l'air.

On peut déjà considérer que la réduction des chlorures métalliques par l'hydrure de sodium, constitue une *méthode générale* pour la préparation des métaux purs tels que la Physicochimie l'exige aujourd'hui.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Éthérification de la glycérine par l'acide acétique en présence de catalyseurs*. Note de MM. J.-B. SENDERENS et JEAN ABOULENC, présentée par M. G. Lemoine.

Nous avons exposé dans une série de communications (1) les résultats que nous avons obtenus dans l'éthérification des alcools monoatomiques par les acides organiques sous l'influence catalytique du bisulfate de potasse, du sulfate d'alumine anhydre et de l'acide sulfurique, ce dernier catalyseur s'étant montré plus actif que les autres. Il était naturel d'étendre ces recherches aux alcools polyatomiques; nous avons donc étudié l'éthérification catalytique de la glycérine qui est le triol le plus simple et le plus important.

En dehors des corps gras, on connaît de nombreux éthers de la glycérine formés par les acides organiques : formines, acétines, butyrines, etc; leur mode général de préparation consiste à chauffer, durant plusieurs heures, la glycérine avec un excès plus ou moins grand mais toujours considérable d'acide organique ou de son anhydride.

On avait songé à favoriser la réaction en introduisant des corps déshydratants, tels que : le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, l'acétate de soude fondu, le bisulfate de potasse. Pelouze et Gélis avaient obtenu la tributyrine en chauffant un mélange d'acide butyrique, de glycérine et d'acide sulfurique (2). Plus récemment, Böttinger a préparé la triacétine par un chauffage prolongé de 40 parties de glycérine et de 60 parties d'anhydride acétique avec 100 parties de bisulfate de potasse (3).

I. D'après les observations faites par l'un de nous dans la préparation de l'acroléine (4), l'influence du bisulfate de potasse pouvait être plutôt catalytique que simplement déshydratante; nous avons donc essayé tout d'abord, dans l'éthérification de la glycérine, l'action catalytique du bisulfate de potasse.

Une molécule de glycérine, pour être éthérifiée complètement, exigeant

---

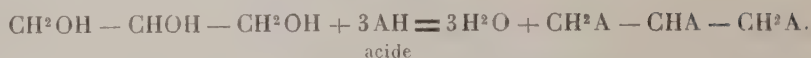
(1) J.-B. SENDERENS et JEAN ABOULENC, *Comptes rendus* t. 152, p. 1671 et 1855, t. 153, p. 881; t. 155, p. 168, 1012 et 1254; t. 156, p. 1620. — *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 586.

(2) PELOUZE et GÉLIS, *Ann. Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. X, p. 455.

(3) BÖTTINGER, *Ann. Chem.*, t. CCLXIII, p. 529.

(4) J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. IX, p. 370.

3<sup>mol</sup> d'acide monobasique, selon l'équation :



Nous avons opéré avec le mélange suivant :

Glycérine (à 26°) 1 <sup>mol</sup> .....	100 <sup>g</sup>
Acide acétique cristallisé 3 <sup>mol</sup> .....	180 <sup>g</sup>

Ce mélange, mis à bouillir seul, durant 1<sup>h</sup>, a eu 24<sup>g</sup>,5 d'acide acétique étherifié, soit  $\frac{2}{5}$  de molécule.

On a refait l'expérience avec un mélange identique en y ajoutant 15<sup>g</sup> de bisulfate de potasse, soit environ 5 pour 100 du mélange (glycérine + acide). La proportion d'acide acétique étherifié s'est élevée à 72<sup>g</sup>,5, ce qui correspond à 1<sup>mol</sup>  $\frac{1}{5}$ .

L'influence catalytique était manifeste. Malheureusement, le bisulfate de potasse, qui se dissout à chaud dans le mélange, se dépose par refroidissement en formant une bouillie qui se prend en masse et rend difficile la séparation de l'éther formé.

II. Nous avons donc remplacé le bisulfate de potasse par le sulfate d'alumine anhydre qui, à une dose moindre (2 pour 100 du mélange de glycérine et acide), a fourni une étherification plus avancée que le bisulfate, puisqu'elle correspondait à 79<sup>g</sup>,8 d'acide acétique étherifié ou 1<sup>mol</sup>  $\frac{1}{3}$ .

III. Les résultats ont été encore meilleurs en prenant, comme catalyseur, l'acide sulfurique (1 pour 100), avec lequel, toujours après 1 heure d'ébullition, le même mélange de glycérine (1<sup>mol</sup>) et d'acide acétique (3<sup>mol</sup>) a donné 88<sup>g</sup>,5 ou sensiblement 1<sup>mol</sup>  $\frac{1}{2}$  d'acide acétique étherifié.

En faisant varier les quantités d'acide acétique pour une même quantité de glycérine (1<sup>mol</sup>), nous avons obtenu, après 1 heure d'ébullition, les résultats suivants :

	Acide acétique			
	employé.		étherifié.	
	grammes	mol	grammes	mol
Sans catalyseur.....	180	3	24,5	$\frac{2}{5}$
Bisulfate de potasse 5 pour 100.....	180	3	72,5	1 $\frac{1}{5}$
Sulfate d'alumine anhydre 2 pour 100...	180	3	79,8	1 $\frac{1}{3}$
» .....	360	6	92,6	1 $\frac{1}{2}$
» .....	720	12	119,5	2
Acide sulfurique 1 pour 100.....	180	3	88,5	1 $\frac{1}{2}$
» .....	360	6	140,6	2 $\frac{1}{3}$
» .....	720	12	179,4	3



Par où l'on voit qu'avec  $12^{\text{mol}}$  d'acide acétique en présence de 1 pour 100 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtient, après 1 heure d'ébullition, la transformation totale de  $1^{\text{mol}}$  de glycérine en triacétine.

Pourrait-on arriver à cette transformation totale avec  $6^{\text{mol}}$  ou même  $3^{\text{mol}}$  d'acide acétique en prolongeant l'ébullition? Nous avons, dans ce but, mis à bouillir, durant 6 heures, deux mélanges renfermant chacun  $1^{\text{mol}}$  de glycérine et  $3^{\text{mol}}$  d'acide acétique, qui ont donné :

	Acide acétique éthérifié.
Mélange sans catalyseur.....	51 <sup>s</sup> ,8
Mélange avec 1 pour 100 de $\text{SO}^4\text{H}^2$ .....	90,6

D'où il résulte que, dans le mélange sans catalyseur, l'acide acétique éthérifié après 6 heures d'ébullition a été de 51<sup>s</sup>,8 au lieu de 24<sup>s</sup>,5 produits dans 1 heure, tandis qu'au contraire, en présence de 1 pour 100 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , l'éthérification est restée à peu près la même après 6 heures, 90<sup>s</sup>,6, qu'après 1 heure d'ébullition, 88<sup>s</sup>,5. On peut en conclure que, sous l'influence du catalyseur, après 1 heure d'ébullition, la limite d'éthérification est sensiblement atteinte.

Il ne semble pas d'ailleurs qu'il y ait avantage à augmenter les doses employées de catalyseur; c'est ainsi que, pour le sulfate d'alumine, par exemple, la quantité d'acide acétique éthérifié, en présence de 10 pour 100 de ce catalyseur, n'a guère varié lorsqu'on a réduit sa proportion à 5 et même à 2 pour 100 du mélange (glycérine + acide acétique).

MINÉRALOGIE. — *Sur la constitution minéralogique des Shetlands du Sud (île Déception)*. Note de M. E. GOURDON, présentée par M. A. Lacroix.

On ne possède jusqu'ici que fort peu de renseignements sur la géologie des Shetlands du Sud; les côtes en sont souvent peu abordables et l'épais manteau de glace qui recouvre les terres rend leur étude difficile. La deuxième Expédition antarctique française (1908-1910), commandée par le Dr Charcot, a séjourné par deux fois dans l'île Déception et visité la baie de l'Amirauté dans l'île du Roi Georges ainsi que l'île Bridgman. La présente Note concerne les roches que j'ai recueillies dans l'île Déception et que j'étudie au Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

L'île Déception est située par environ 63° de lat. S. et 63° de long. W. de Paris. D'une quinzaine de kilomètres de diamètre, elle affecte la forme

curieuse d'un anneau de terre presque parfait; l'étroite passe qui fait communiquer au Sud-Est la petite baie intérieure avec la mer et qui mesure à peine 500<sup>m</sup> de large, est encore obstruée par des roches à fleur d'eau sur les deux tiers de la largeur.

Le relief de l'île est peu accentué, le point culminant atteignant 576<sup>m</sup> au mont Pond. On peut distinguer assez nettement quatre massifs séparés par des dépressions transversales qui, entamées inégalement par l'érosion, présentent déjà des lagunes destinées à s'approfondir et à former des passes analogues à celle du Sud-Est. Le mont Pond, à l'Est, est un dôme elliptique dont les pentes, assez régulières de toutes parts, sont en majeure partie couvertes de glaciers; les massifs situés à l'Ouest et au Sud sont beaucoup plus abrupts, surtout sur le versant intérieur.

Ce relief est presque entièrement constitué par des tufs jaunes au milieu desquels affleurent des coulées en général peu épaisses et d'une faible inclinaison; ces coulées forment souvent au bord de la mer de petits promontoires ou des tables de récifs, tandis que les tufs se dressent parfois en hautes falaises verticales et ruiniformes, laissant au large des tours et des arches. C'est dans la partie SE seulement que se rencontrent ces côtes élevées, comme si un effondrement y avait taillé en plein massif; partout ailleurs, la côte est basse et monte ensuite en pente douce. Les rives de la baie intérieure sont bordées par des plages de cendres, dominées en maints endroits par de hautes buttes de cendres, de lapillis et de blocs.

L'île est entièrement volcanique, matériaux de projection et laves épanchées, mais il serait difficile de déterminer un centre d'éruption. Dans le voisinage de l'Anse des Baleiniers, j'ai pourtant remarqué un énorme dyke de lave qui semble bien indiquer la présence d'une ancienne cheminée d'éruption. D'abondantes fumerolles s'observent, les unes au niveau de la mer, sur le pourtour de la baie (Anse des Baleiniers, Pendulum Cove, etc.), d'autres à diverses hauteurs et près du sommet du mont Pond lui-même; leur température atteint 90° C. Ce sont les seuls signes d'activité volcanique que j'ai constatés pendant notre séjour.

La glaciation est relativement faible à Déception dont l'aspect tranche en cela sur celui des autres îles voisines; un seul glacier, celui du mont Pond, mérite véritablement ce nom et les espaces dépouillés de neige sont très étendus pendant l'été; cela tient moins à la chaleur du sol qu'à l'abondance des cendres noires qui facilite la fusion de la neige. Le glacier du mont Pond présente cette particularité intéressante que des couches de cendres alternent avec les couches de glace.

L'érosion est intense sur ces terrains formés en grande partie de matériaux meubles; l'été, quelques torrents creusent leur lit au pied des pentes neigeuses et entraînent les cendres dans la baie dont le fond s'élève peu à peu (profondeur actuelle 170<sup>m</sup>); de petits lacs s'installent entre les collines de cendres; mais le vent surtout remanie les éléments légers, modifiant incessamment le contour des baies et transportant sur le glacier ou en mer des nuages énormes de cendres fines.

Au point de vue pétrographique, les roches que j'ai recueillies en place, dans les coulées, appartiennent à des types variant depuis les trachy-andésites jusqu'aux labradorites basiques.

Les trachy-andésites se présentent sous deux aspects : un type pierreux, gris bleu, pauvre en phénocristaux; l'autre, plus vitreux, gris noir, à phénocristaux nets, orientés; ces phénocristaux appartiennent à un feldspath moins basique que l'andésine; on rencontre quelques cristaux d'augite et de nombreuses ponctuations de magnétite dans un verre semé de cristallites d'oligoclase, d'orthose et d'augite. L'analyse indique 15 à 16 pour 100 de silice libre; ces deux types ne diffèrent que par des détails et se trouvent à la limite des deux groupes I.4.1.4 et I.5.2.4.

Les andésites, dont le facies est le même que pour le type noir précédent, n'en diffèrent au point de vue chimique que par moins de silice, plus d'alumine et de chaux, en outre la proportion de potasse est moindre alors que la quantité de soude est la même; il en résulte que la roche appartient au groupe II.5.2.5.

Les labradorites sont des roches gris de fer, compactes, pauvres en phénocristaux, dont la pâte est formée de microlites de labrador en baguettes à bords irréguliers, de grains de pyroxène, avec de la magnétite en abondance. Certains échantillons se distinguent par de grands microlites feldspathiques, avec de l'augite et du périclote.

J'ai rencontré de nombreux blocs de basalte doléritique, à grands éléments, avec cavités miarolitiques dans lesquelles pointent des cristaux de feldspath, ce sont peut-être des enclaves homœogènes des labradorites; je ne les ai jamais trouvées en place.

Les tufs sont en majeure partie de couleur jaune, plus rarement gris; ils sont disposés en grandes masses avec lits horizontaux de lapillis; les éléments sont nettement vitreux mais renferment cependant pas mal de microlites de feldspath et d'augite. La présence de microlites d'olivine dans ce verre entièrement dépourvu de magnétite rapproche ces tufs de ceux de l'Etna où M. A. Lacroix a signalé ce double caractère. Ces lapillis



sont constitués par des types en général assez basiques, mais il existe aussi des matériaux de projection correspondant au type le plus acide sous forme de ponces trouvées en petit nombre.

PHYSIOLOGIE. — *Variations de la ration alimentaire et du poids du corps sous l'action du rayonnement solaire dans les diverses saisons. Nutrition par la chaleur.* Note de M. MIRAMOND DE LAROQUETTE, présentée par M. A. Laveran.

Des cobayes ont été, pendant l'année 1913, mis en observation dans des cages vitrées sur une terrasse d'Alger; ils ont reçu chacun une ration fixe journalière de 100<sup>g</sup> de vert qui a toujours été consommée et une ration d'avoine variable d'un jour à l'autre au gré de chaque animal. A cet effet était placé, dans chaque cage, un récipient contenant une quantité connue d'avoine où l'animal puisait librement; le reliquat pesé indiquait la quantité journalièrement consommée. Les cobayes ont été eux-mêmes pesés, d'abord tous les jours, puis tous les quatre jours.

Les chiffres relevés pour trois cobayes dont l'observation a été régulièrement prise de décembre 1912 à décembre 1913 montrent que les quantités d'avoine librement consommées, donc l'appétit et par suite la *ration alimentaire*, ont suivi une courbe inverse de celle de l'intensité et de la durée du rayonnement solaire. Il y a eu des variations individuelles plus ou moins importantes d'un jour à l'autre, mais les moyennes établies par quinzaines, par mois, par saisons, montrent pour tous les cobayes la régularité de ce rapport inverse entre la ration alimentaire et la température extérieure : déduction faite des variations de poids, et abstraction faite du vert qui n'a jamais varié, j'ai calculé que la ration moyenne d'entretien a été, en hiver (température moyenne 15°), de 4<sup>g</sup> d'avoine pour 100<sup>g</sup> d'animal, de 3<sup>g</sup> pour 100 au printemps et en automne (température moyenne 22°) et de 2<sup>g</sup> pour 100 en été (température moyenne 30°).

Le poids du corps a suivi, chez tous les cobayes, une courbe de même sens que la température en hiver, au printemps et en automne; mais, pendant l'été, ce rapport s'est inversé. Le poids a diminué à partir de juin, quand la température moyenne a dépassé 27°. Il a repris en octobre, quand est revenue cette même température de 27°, qui paraît correspondre à un optimum.

Il est remarquable que l'augmentation de poids a été continue de février à juin, malgré l'importante diminution de la ration d'avoine, qui est descendue de 4,2 pour 100 à 2,7 pour 100; il semble que la progression de la température et de la lumière ait compensé la diminution de la ration. De même, en automne, le poids du corps a diminué avec la température malgré l'augmentation notable de la ration. Enfin, pendant l'été, la diminution des poids ne paraît pas proportionnelle à la réduction de

l'avoine consommée, qui est tombée à 1,6 pour 100, d'autant qu'il faut tenir compte, dans la déperdition de poids, de ce que la ration de vert n'a pas varié, alors que l'évaporation des tissus atteignait dans la saison chaude un coefficient très élevé.

Il est aussi remarquable que, dans la superposition des courbes, les cotes des trois éléments de l'expérience sont le plus rapprochées en mai et novembre, et le plus éloignées dans la période du 20 août au 10 septembre, pendant laquelle ont été observées cette année, à Alger, les plus fortes chaleurs (température moyenne 34°).

Ces faits démontrent que, comme les végétaux et comme les animaux hétérothermes, mais dans de moindres proportions et de manière différente, les animaux homéothermes subissent des fluctuations correspondant aux saisons et aux variations de la température extérieure. On trouve aussi dans ces faits une démonstration de la notion théorique de nutrition par la chaleur, d'absorption et d'utilisation, par les animaux comme par les plantes, de l'énergie rayonnante du soleil. Cette notion d'absorption du rayonnement solaire (et non pas seulement de moindre déperdition de la chaleur animale) que j'ai précédemment émise<sup>(1)</sup> pour expliquer certaines actions des bains de lumière, correspond à de nombreuses observations biologiques, notamment à l'alimentation étonnamment réduite de certains indigènes du Sud algérien qui, passant leurs journées étendus demi-nus au soleil, se nourrissent avec seulement 200<sup>g</sup> ou 300<sup>g</sup> de farine ou de dattes, soit environ 1200 à 1500 calories, au lieu des 3000 calories de la ration normale moyenne d'Europe. Elle répond aux observations de Lapique et de Eykmann qui, en Abyssinie et à Java, ont trouvé la ration des indigènes réduite à 1160 et 1240 calories par mètre carré de tégument, au lieu de 1400 calories, ration normale par mètre carré dans les pays tempérés. Elle répond encore à ce fait, signalé par M. Binet, que les jeûnes mystiques ont été surtout pratiqués et n'ont atteint leur durée et leur rigueur maxima que dans les pays chauds, aux Indes et en Egypte.

Elle explique ce fait de récente actualité que les hommes de race noire, habitués à vivre au soleil demi-nus et dont la peau pigmentée est accoutumée à absorber le maximum de rayonnement, ne peuvent sans grande mortalité être transportés dans les pays froids, même avec la précaution de vêtements chauds et de nourriture plus abondante. Cette notion enfin s'est trouvée, par analogie, confirmée par les expériences de M. Bergonié sur l'absorption et l'utilisation dans les tissus de la chaleur des courants de haute fréquence.

---

(1) *Ass. fr. pour l'Avancement des Sciences*, Nîmes, août 1912. — *Soc. fr. d'Électrothérapie*, février 1913.

Il semble donc démontré, et c'est un fait intéressant à divers points de vue, qu'une exposition journalière, intensive et prolongée au soleil, ou même aux foyers artificiels, fournit aux tissus une quantité d'énergie directement absorbée qui permet de réduire la ration alimentaire et secondairement, dans quelques cas, d'obtenir une certaine réduction de la masse du corps.

Appliquées à l'hygiène, ces données font envisager l'utilité de régimes différents en hiver et en été, de régimes de pays froids et de régimes de pays chauds, comme il y a des régimes de travail et des régimes de repos; les premiers plus riches en aliments pour fournir plus de calories, les seconds plus riches en eau pour lutter contre la déshydratation plus forte des tissus par les hautes températures. C'est d'ailleurs ce que réalisent d'instinct beaucoup d'hommes et d'animaux.

De même, au point de vue thérapeutique, on conçoit l'utilité des cures de repos au soleil avec réduction de régime, comme celles habituellement pratiquées par les indigènes d'Algérie dans la période du Ramadan. Ces *cures végétales*, qui peuvent être ainsi appelées parce que proches du régime normal de la plante, constituent simplement une héliothérapie chaude avec demi-diète, très différente cependant de l'héliothérapie froide avec suralimentation appliquée dans les sanatoria de montagne; elles paraissent devoir être surtout indiquées dans les maladies de la nutrition, notamment dans la goutte et l'obésité.

PHYSIOLOGIE. — *Culture des ganglions spinaux dans du plasma hétérogène.*

Note de MM. G. MARINESCO et J. MINEA, présentée par M. A. Laveran.

Nos recherches antérieures ont montré que des fragments de ganglions spinaux placés dans du plasma du même animal ou d'un autre de la même espèce, préparé suivant le procédé de Burrow-Carrel, se comportent d'une façon analogue aux ganglions greffés dans l'organisme vivant. En effet, les cellules siégeant à la périphérie du fragment de ganglion réagissent par la dissolution du soi-disant corpuscule de Nissl, par la turgescence du corps cellulaire et la dislocation du noyau. D'autre part, il se forme des ramifications nouvelles provenant, soit du corps cellulaire de certaines cellules, soit de l'axone ou même du cylindraxe, constituant des plexus péricellulaires ou des plexus périauxonnaires, analogues à ceux que l'on voit dans les greffes. Il n'était pas sans intérêt de connaître les modifications réactionnelles qui



ont lieu lorsque les morceaux de ganglion sont conservés, non pas dans le plasma de la même espèce animale, mais dans du plasma d'une espèce différente; c'est ce que nous avons tâché de réaliser et nous communiquons le résultat de ces expériences.

Nous avons prélevé notre matériel de culture sur les ganglions de chien et de chat jeunes, et parfois sur le chat adulte. Les fragments ont été cultivés en général dans du plasma de lapin, et l'examen a été pratiqué : 43, 50, 60 heures; 3, 5, 6,  $7\frac{1}{2}$ , 8, 9 et 10 jours après. Nous avons utilisé pour nos recherches la méthode de coloration de Nissl, l'imprégnation à l'argent de Cajal et la méthode de coloration vitale au roug-alite ou bien au rouge neutre + bleu de méthylène. Même au bout de 24 heures, les cellules des fragments cultivés dans du plasma hétérogène offrent des signes de vie manifestée qui ne diffèrent pas sensiblement de ceux que l'on constate dans les cellules du fragment cultivé dans le plasma autogène. C'est ainsi que, dans la zone périphérique, on voit une couche de cellules survivantes avec dislocation du noyau, absence des grumeaux de Nissl dans le centre de la cellule, laquelle offre une certaine turgescence.

Mais, au bout de 50 heures, il apparaît certaines différences dans le mode de réaction des cellules cultivées dans le plasma hétérogène qui s'accusent de plus en plus les jours suivants et sont manifestes surtout après 5 jours. Ces différences consistent dans une diminution progressive du volume de la cellule cultivée dans un milieu hétérogène, et nous avons en vue surtout les cellules de ganglion de chat cultivées dans du plasma de lapin. Ces cellules en réaction apparaissent en quelque sorte comme rétractées; elles ne sont pas globuleuses comme les cellules du ganglion de lapin cultivées dans du plasma de la même espèce. D'autre part, elles sont colorées d'une façon plus intensive par la méthode de Nissl. Les corpuscules de cet auteur sont mieux indiqués dans quelques cellules de la culture en milieu hétérogène, le nucléole se colore également d'une façon plus intensive. L'atrophie des cellules conduit à la disparition d'un certain nombre d'entre elles et à l'apparition de nodules résiduels qui sont plus abondants dans les fragments de ganglion de chat cultivés dans du plasma de lapin. Mais les phénomènes de réaction ne se limitent pas ici aux cellules cultivées dans du plasma hétérogène et l'on peut assister aussi à la formation de fibres nerveuses ayant pour point de départ le corps cellulaire autour duquel elles forment parfois un plexus très abondant, ou bien l'axone ou encore le cylindraxe. Quelques fibres nerveuses forment des plexus autour des nodules résiduels ou bien sortent des fragments de ganglion et traversent le plasma hétérogène pour aller finir à une distance plus ou moins éloignée du ganglion. Parfois, des fibres de nouvelle formation circulent à la surface du fragment de ganglion sans traverser le plasma. Nous avons obtenu, à l'aide de la coloration vitale, de très belles images de ces fibres nouvellement formées.

En résumé, les cellules des fragments de ganglion de chat ou de chien, cultivés dans du plasma de lapin, parcourent tout le cycle des phénomènes qui caractérisent la vie manifestée des cellules greffées dans l'organisme vivant, soit cultivées en dehors de l'organisme dans du plasma du même animal. Ce qui caractérise les modifications morphologiques qui se

déroulent dans les ganglions cultivés dans du plasma hétérogène et dans du plasma autogène, c'est surtout des différences d'ordre quantitatif et non pas qualitatif.

En effet, la croissance des cellules conjonctives est moins active dans les ganglions cultivés dans le milieu hétérogène et la réaction des cellules nerveuses est moins intense; ces dernières attirent moins d'eau, ce qui indiquerait que la pression osmotique est changée comme d'ailleurs l'est la tension de surface, ce qui nous explique la diminution des phénomènes de néoformation des cellules nerveuses cultivées dans du plasma hétérogène.

Il est évident que ces expériences mettent en discussion le problème de la nutrition des cellules hautement différenciées, comme le sont les cellules nerveuses, et la théorie de la différence biochimique des espèces cellulaires. Pour expliquer le phénomène de la vie manifestée que nous avons constatée dans les cellules des ganglions spinaux cultivés dans du plasma hétérogène, il faut admettre que dans ces ganglions il y a des éléments en état de digérer des albumines étrangères par l'absorption, démolition, reconstitution et assimilation de ces substances.

Elles prouvent, d'autre part, que la cellule nerveuse est capable de phénomènes de reconstitution et d'assimilation qui lui permettent de conserver sa structure biochimique et de transformer les albuminoïdes étrangères en matière spécifique, nécessaire pour la conservation de sa structure moléculaire.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Sur le stigmatisme de l'hypertension artérielle.*

Note de M. A. MOUTIER, présentée par M. A. Dastre.

Dans une série de Notes successives, j'ai établi :

a. Qu'on pouvait à l'aide de la d'Arsonvalisation, sous la forme d'auto-conduction, faire disparaître l'hypertension <sup>(1)</sup> artérielle et ramener la tension artérielle à la normale;

b. Que la tension artérielle restait normale, tant qu'il ne survenait pas de nouvelles causes d'hypertension <sup>(2)</sup> et que la tension pouvait ainsi, sans nouvelle intervention, rester normale chez ces sujets que nous appelons

---

(<sup>1</sup>) J'attribue bien entendu à ces termes : tension, hypertension, hypotension, la même signification que dans mes Notes antérieures (*Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 1831).

(<sup>2</sup>) VIII<sup>e</sup> Congrès français de Médecine, Liège, 1905.

« hypertendus-détendus », pendant de longues années, plus de 10 ans, dirai-je maintenant.

Tous ces résultats ont été confirmés par divers observateurs et notamment par M. Doumer. On pouvait donc penser qu'un hypertendu, dont on avait fait disparaître l'hypertension, pouvait être considéré comme étant ramené par cela même à l'état normal, dans le cas où des lésions ne seraient pas survenues chez lui du fait de son hypertension antérieure.

Mais, d'autre part, j'ai montré expérimentalement qu'il était très facile, chez les « hypertendus-détendus » dont nous parlons et chez les hypotendus, de faire remonter la tension artérielle et de la ramener à son état antérieur. Ces derniers faits m'avaient déjà permis de tirer certaines conclusions au point de vue de la mensuration de la tension artérielle (*Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 539) et ils m'avaient permis également de pouvoir diagnostiquer l'existence antérieure d'une hypertension actuellement disparue (*Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 1138). Or, de nouvelles constatations cliniques m'ont montré que ce phénomène avait aussi une importance très grande pour d'autres raisons. Il m'a semblé alors utile de faire de nouvelles recherches à ce sujet, et ce sont les résultats de ces recherches ainsi que leurs conséquences qui font l'objet de la présente Note.

*Première expérience.* — Si l'on considère :

a. Un sujet normal ayant une tension radiale normale et n'ayant jamais eu antérieurement d'hypertension ;

b. Un sujet anormal ayant de l'hypertension généralisée et étant actuellement à son maximum d'hypertension.

Dans les deux cas, on constate que les moyens locaux employés jusqu'ici (courants intermittents, massage, frottement, etc.) ne peuvent faire varier la tension radiale.

*Deuxième expérience.* — Si l'on considère un sujet *hypotendu* (antérieurement normal, et actuellement détendu (*normal-détendu*) ou bien un sujet antérieurement *hypertendu* et actuellement *détendu* par un procédé quelconque (cage d'autoconduction), c'est-à-dire *hypertendu-détendu*, on constate qu'une excitation locale dans le domaine de la radiale ramène instantanément l'état antérieur, et que : (a) chez le sujet normal détendu de tout à l'heure, la tension revient à la normale, tandis que (b) chez le sujet hypertendu-détendu, il y a retour à l'hypertension antérieure ou à une valeur très voisine.

*Nature de l'excitation.* — De quelle nature est l'excitation locale, capable de ces effets ? Il semble que toute excitation locale soit capable de mettre le phénomène en évidence. Je l'ai provoqué, par exemple, au moyen d'une excitation électrique ou par une excitation mécanique. Un simple frottement par le doigt le long de l'artère suffit ; la pression digitale seule ne produit pas le phénomène, mais celui-ci se pro-



duira si la pression digitale est accompagnée d'un léger frottement. Et même, chez certains *hypertendus-détendus*, un simple frôlement, un chatouillement de la région suffit. Cette facilité à produire l'effet de retour peut s'atténuer avec le temps; mais alors l'effet se produira si l'on a recours à une friction plus énergique.

*Durée de l'effet de retour.* — Dans mes expériences, ce retour de la tension à l'état antérieur dure autant que dure l'excitation et disparaît quelques secondes après que celle-ci a cessé, après quoi la tension radiale revient à l'état qui précédait l'excitation.

*Grandeur du phénomène.* — La grandeur du phénomène peut, dans certains cas, être très notable. C'est ainsi que j'ai observé un sujet ayant eu antérieurement une tension radiale de 25, qui était tombée à 8; celle-ci, sous l'influence d'un frottement de la région, est revenue à 24.

*Persistance du phénomène.* — Cette susceptibilité de l'artère semble persister indéfiniment.

*a.* Je l'ai observée, sans exception, chez tout *normal-détendu* n'ayant pas eu précédemment d'hypertension radiale; *b.* Chez l'*hypertendu-détendu*, il en a été de même jusqu'ici. J'ai observé le fait chez des sujets dont la tension radiale avait été ramenée à la normale depuis plus de 10 ans.

*Conclusion des expériences précédentes.* — Les vaisseaux qui, pendant un certain temps, ont eu une tension normale ou au-dessus de la normale, conservent la faculté de revenir très facilement à ces états d'une façon temporaire lorsqu'on les en aura écartés en abaissant la tension par un moyen quelconque.

Ces expériences ont des conséquences importantes au point de vue du pronostic de l'hypertension artérielle. Car le phénomène n'est pas propre à l'artère radiale seulement; j'ai pu constater son existence sur d'autres artères également accessibles, comme la temporale; et il se produit vraisemblablement de la même façon sur toute artère qui aura été hypertendue. Il appartiendrait au système artériel tout entier, sous l'influence de certaines excitations, si le sujet a été atteint auparavant d'hypertension artérielle généralisée.

Ceci explique que certains « hypertendus-détendus », dont la tension reste normale depuis de longues années, peuvent, sous une influence quelquefois très légère et très passagère, voir surgir chez eux des accidents graves, comme s'ils étaient restés hypertendus.

Il résulte de ces faits que : l'hypertendu, ramené à la normale, n'est jamais rétabli pour cela *ad integrum*, et qu'il conservera un stigmate de

son état ancien. Ce stigmate (*effet de retour*) constitue une tare indélébile ; il sera d'autant plus marqué que l'hypertension aura été plus grande.

L'*hypertendu-détendu* devra donc toujours éviter avec soin toute cause pouvant déterminer un retour, même passager, de son hypertension antérieure.

ZOOLOGIE. — *Sur le sang du Mammouth*. Note de MM. JEAN GAUTRELET et HENRI NEUVILLE, présentée par M. Edmond Perrier.

Nous nous proposons, dans cette Note, d'exposer brièvement les expériences que nous avons pu faire, grâce à M. le professeur Boule, sur le sang du Mammouth récemment offert par le comte Stenbøck-Fermor au Laboratoire de Paléontologie du Muséum.

Ce sang, à l'état où il existe encore dans ce qui reste des vaisseaux, se présente comme une masse grossièrement pulvérulente, rappelant quelque peu, à première vue, par la forme et la couleur de ses particules, un amas de cristaux de permanganate de potasse. Examinée au microscope ou sous une forte loupe, cette masse se montre formée d'éléments irréguliers, généralement anguleux, d'une couleur sombre, terreuse, plus claire, translucide même et d'un rose jaunâtre, dans les parties minces. Les dimensions de ces éléments varient d'un peu plus de  $1^{\text{mm}}$  à quelques  $\mu$ . On se trouve évidemment en présence d'un coagulum sanguin desséché, finement et irrégulièrement divisé, et coloré par des produits de transformation de l'hémoglobine comme le montrent quelques-unes des réactions suivantes.

Cette masse sanguine pulvérulente, dont nous avons pu recueillir  $2^{\text{cm}^3}$  à  $3^{\text{cm}^3}$  dans une veine saphène, n'est dissoute ni par l'eau, ni par les alcools, ni par l'éther, ni par les essences communément employées en Histologie (cèdre, bergamote, lavande, romarin, térébenthine), ni par certains autres réactifs d'emploi à peu près équivalents (chloroforme, huile d'aniline, xylol, carboxylol). Non seulement aucun de ces réactifs ne dissout la masse mais aucun ne l'éclaircit même d'une manière vraiment sensible ; on peut ainsi déshydrater ses particules et les monter dans le baume pour les observer plus commodément.

La solution physiologique est sans action manifeste.

Les alcalis et les acides se montrent plus actifs.

La potasse caustique, en solution à 1 pour 100, éclaircit et attaque la matière sanguine sans cependant la dissoudre entièrement. Après quelques minutes d'action, cette



solution se teinte d'un rose très léger. Avec 30 pour 100 du même alcali, l'attaque est plus complète et plus rapide, sans aboutir encore à la dissolution complète de la masse, qui devient d'un rouge vif.

L'acide acétique, à chaud, éclaircit également les particules sanguines, qui deviennent moins brunes et même assez franchement rouges; l'acide prend en même temps une coloration d'un rose jaunâtre pâle. L'acide azotique, à froid, prend une très légère coloration jaune paille. L'alcool chlorhydrique ( $\text{HCl}$  : 5; alcool  $90^\circ$  : 15) éclaircit d'abord très faiblement les mêmes particules et prend, après plusieurs heures, une très légère teinte rosée; après plusieurs jours, la poudre sanguine est presque totalement décolorée.

L'acide sulfurique exerce une action beaucoup plus manifeste et dont le résultat est beaucoup plus intéressant. En traitant la masse sanguine par de l'acide sulfurique concentré étendu de son volume d'eau, il se produit immédiatement une attaque des particules, avec éclaircissement et apparition d'une couleur rouge transparente; des traînées rutilantes rayonnent autour de ces particules, surtout après trituration, et finissent par teinter toute la liqueur. Au bout de 24 heures à peine, celle-ci a pris une teinte vineuse assez claire et les éléments sanguins sont dissous ou tout au moins transformés en grains beaucoup plus menus. Finalement la couleur rouge devient moins franche et vire au brun. Si l'on étend cette solution de son volume d'eau, la masse sanguine se précipite sous forme d'une matière pâteuse se réunissant à la surface du liquide et s'attachant aux parois du vase. L'examen au spectroscope de cette solution sulfurique montre nettement le spectre de l'*hématoporphyrine*, qui a pu être photographié.

L'*hémochromogène* peut également s'obtenir en partant de la même masse; en additionnant celle-ci d'une solution de potasse à 1 pour 100, puis en chauffant avec quelques gouttes d'ammoniaque et en ajoutant, après refroidissement, quelques cristaux d'hydrosulfite de sodium, on en peut observer l'apparition et caractériser le pigment par son spectre et sa coloration.

La réaction de Van Deen s'obtient facilement en partant de la masse sanguine telle qu'elle existe dans les vaisseaux : quelques parcelles de cette masse, triturées avec deux gouttes de teinture de gâïac et deux gouttes d'eau oxygénée, donnent une belle coloration bleue passant au jaune sous l'action de l'acide chlorhydrique.

Le magma formant le substratum des pigments observés est de nature albuminoïde. La réaction d'Adamkiewicz, en particulier, effectuée en portant à l'ébullition des traces de sang additionnées de  $1^{\text{cm}^3}$  d'acide sulfurique,  $2^{\text{cm}^3}$  d'acide acétique et une goutte de formol à 1 pour 100, donne effectivement une coloration jaune madère.

Nous avons vainement cherché à obtenir de l'*hémine* sous la forme habituelle des cristaux de Teichmann. Soit que nous partions de la matière



sanguine elle-même, soit que nous la traitions au préalable par l'un des réactifs, énumérés ci-dessus, qui paraissent l'attaquer, et quel que soit enfin le procédé mis en œuvre, nous n'avons toujours obtenu que des cristaux solubles dans l'eau, foncièrement différents, par conséquent, des cristaux d'hémine. Les auteurs russes qui ont étudié le magma sanguin, analogue au nôtre d'après leur description, du Mammouth de la Berezowka, ont cru obtenir ces derniers cristaux, qu'ils ont même représentés; mais l'examen des méthodes employées, non plus que celui des figures, ne saurait modifier notre opinion sur l'impossibilité d'obtenir de l'hémine avec un tel matériel. Rappelons d'ailleurs, par comparaison, que Kobert n'a également eu que des résultats négatifs dans les tentatives d'obtention de la réaction de Teichmann qu'il a faites sur le sang de quatre momies.

Il était indiqué de rechercher les pigments biliaires parmi les produits de transformations naturels de l'hémoglobine que nous pouvions nous attendre à trouver ici. Cette recherche a été négative.

En résumé, il semble que le sang de Mammouth, à l'état où l'on peut l'observer actuellement, présente, fixé sur un coagulum de nature albuminoïde, un pigment que les réactions physicochimiques et l'examen spectroscopique des produits de transformation paraissent identifier à l'hématine.

**M. RENÉ ARNOUX** adresse une Note intitulée : *Sur l'impossibilité du vol humain.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

**M. HENRI FOURNIER** adresse une réclamation de priorité relative au *vol plané* et au *vol à voile*.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

**M. ALBERT NODON** adresse une Note intitulée : *Recherches sur une gamme harmonique naturelle.*

**M. E. DE CAMAS** adresse une Note intitulée : *Les poids atomiques déduits de la théorie électromagnétique. Classification des corps simples.*

(Renvoi à l'examen de M. Le Chatelier.)

**M. R. ROBINSON** adresse une Note intitulée : *La toxinolepsie provoquée par quelques substances chimiques ou albumines organiques au cours du microbisme latent.*

(Renvoi à la Section de Médecine et de Chirurgie.)

**M. BORGIS** adresse une Note relative au *Spiritisme*.

(Renvoi à l'examen de M. Dastre.)

La séance est levée à 4 heures.

G. D.